LEICE GONÇALVES AMURIN

**O ESTUDO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE
NANOCOMPÓSITOS DE COPOLÍMEROS EM BLOCO
CONTENDO NANOCARGAS.**

Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para
obtenção de título de Doutor em
Engenharia.

SÃO PAULO

2014

LEICE GONÇALVES AMURIN

**O ESTUDO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE
NANOCOMPÓSITOS DE COPOLÍMEROS EM BLOCO
CONTENDO NANOCARGAS.**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo, para obtenção do
título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração:
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora:
Prof^ª Dra. Nicole Raymonde Demarquette.

SÃO PAULO

2014

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 18 de março de 2014.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Amurin, Leice Gonçalves

**O estudo do comportamento reológico de nanocompósitos de copolímeros em bloco contendo nanocargas / L.G. Amurin. -- versão corr. -- São Paulo, 2014.
220 p.**

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

**1.Nanocompósitos 2.Reologia 3.Copolímeros em bloco
4.Mecânica I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.**

AGRADECIMENTOS

À Professora Nicole Demarquette pela orientação, paciência e por ter me ensinado muitas coisas, tanto para a vida pessoal como acadêmica.

Ao Professor Danilo Carastan por me acalmar, sempre apoiar, me ensinar e por me dar tantas oportunidades. É um prazer trabalhar com o senhor.

Ao Professor Guilhermino Fechine por ter me apresentado a vida acadêmica.

À minha família que amo tanto, pela paciência e sempre me apoiar em todos os momentos (Mãe Dinah, Pai Manoel, Tata (meu exemplo de vida), Luane (minha inspiração), Gabrielle, Danga, Felipe, Joseph e Cunhado).

Ao Carlos Mario por ter me mostrado tantas coisas em tão pouco tempo.

À Daniela por me ajudar a manter sempre o controle.

À todas as pessoas do LabPol (Camila, Carla, Fernanda, Natalia, Éder, Kleber, Márcio Yee, Douglas), em especial à Professora Ticiane Valera.

Aos alunos dos outros laboratórios de cerâmica, metalografia e Larex (Joice, Deise, Lorena, Hugo, Kameoka, Priscila, Daniele, Victor, Eduardo, Tatiane, Solange, Nara, Rafael, Alan, Anderson, os colombianos), pelas conversas, festas, brincadeiras, cafés, risadas e os doces.

À todos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (os técnicos, o pessoal da secretaria da biblioteca), sempre dando suporte para o desenvolvimento desse trabalho.

Aos amigos AMC (Adriano, Bárbara, Bruna, Bruno, Thais, Gustavo, Lais, Nicole, Livia, Andressa, Hélio, Sassa) muita alegria sempre.

Ao Rogério e o Wanderlei da Universidade Federal do ABC pela ajuda na utilização dos equipamentos.

Ao Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da USP pelos ensaios de SAXS.

À Kraton pelo fornecimento do material.

À FAPESP, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

*“Mas tenho medo do que é novo e tenho medo de viver o que não entendo
- quero sempre ter a garantia de pelo menos estar pensando que entendo,
não sei me entregar à desorientação.”.*

(Clarice Lispector)

RESUMO

Neste presente trabalho foi realizado um estudo sobre copolímeros em bloco e seus nanocompósitos com diferentes estruturas morfológicas. Os polímeros estudados foram copolímeros de poliestireno-*b*-poli(etileno-*co*-butileno)-*b*-poliestireno (SEBS), sendo dois desses copolímeros com fração em massa de 30% de blocos de poliestireno (PS), e um deles modificado com anidrido maleico na fase de poli(etileno-*co*-butileno) (PEB). Os outros três copolímeros têm 13% de blocos de PS. A nanopartícula utilizada foi a argila montmorilonita organofílica Cloisite 20A. Os nanocompósitos foram preparados por dois métodos: i) mistura no estado fundido (extrusão); ii) solução. As microestruturas dos materiais resultantes foram caracterizadas pelas técnicas de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) e difração de raios-X (DRX). As propriedades reológicas foram avaliadas em dois tipos de fluxo (cisalhamento e elongacional). Para avaliar as propriedades reológicas em fluxo de cisalhamento foram realizados ensaios de cisalhamento oscilatório em pequenas amplitudes (SAOS), cisalhamento oscilatório em grandes amplitudes (LAOS) e varredura de tempo (TS). Para avaliar as propriedades reológicas em fluxo elongacional foram realizados ensaios com geometria apropriada (SER), acoplada ao reômetro rotacional. Estes ensaios foram conduzindo em duas direções: paralela (longitudinal) e perpendicular (transversal) à direção do fluxo de extrusão. As análises de caracterização estrutural (DRX e SAXS) indicaram uma estrutura intercalada para os nanocompósitos SEBS/20A e esfoliada para as matrizes modificadas com anidrido maleico. A caracterização reológica dos copolímeros com 30% de blocos de PS em fluxo de cisalhamento mostrou que as morfologias dos nanocompósitos são estáveis com o tempo de cisalhamento, e permitiu confirmar as estruturas dos nanocompósitos. Para os copolímeros com 13% de blocos de PS foi possível identificar as temperaturas de transição ordem-ordem e ordem-desordem. Os resultados dos ensaios reológicos indicaram que ocorre alinhamento dos cilindros na direção dos fluxos de cisalhamento e elongacional. Também foram avaliadas as propriedades mecânicas, e os resultados mostraram que o comportamento mecânico é altamente influenciado pela estrutura morfológica e a incorporação de argila.

Palavras chaves: Nanocompósito, Reologia, Copolímero em bloco, Propriedade Mecânica

ABSTRACT

In this work block copolymers and their nanocomposites were studied. The polymers studied were copolymers of polystyrene-*b*-poly(ethylene-*co*-butylene)-*b*-polystyrene (SEBS), with two samples containing 30 wt% of PS blocks. The other three copolymers contained 13% of PS blocks. Two block copolymers are modified with maleic anhydride. The reinforcement used was the montmorillonite organoclay Cloisite 20A. The nanocomposites were prepared by two methods: i) melt blending (extrusion), with which a cylindrical hexagonal structure (anisotropic and isotropic) was obtained; ii) casting, with which a lamellar structure was obtained. The microstructures were characterized by the techniques of small angle X-ray scattering (SAXS) and X-ray diffraction (XRD). The rheological properties were evaluated in two different flows (shear and elongational). To evaluate the rheological properties in shear flow the samples were tested under small amplitude oscillatory shear (SAOS), large amplitude oscillatory shear (LAOS) and time sweep (TS). To evaluate the rheological properties in elongational flow, tests were carried out using an appropriate geometry (SER). The latter tests were conducted on samples aligned in two different directions: parallel (longitudinal) and perpendicular (transverse) to the flow direction of extrusion. The structural characterization analysis (XRD and SAXS) indicated an intercalated nanocomposite structure for SEBS/20A, and an exfoliated structure for the copolymers modified with maleic anhydride. The rheological characterization of the samples in shear flow showed that the morphologies of the nanocomposites are stable with time of shearing, and it confirmed the morphologies of the nanocomposites (30% PS block). For copolymers with 13 % of PS blocks it was possible to identify the order-order and order-disorder transition temperatures. The rheological tests showed that it is possible to align the morphologies in shear and elongational flows. The mechanical properties were also evaluated; the results have shown that the mechanical behavior was strongly influenced by the morphological structure and clay incorporation.

Key words: Nanocomposite, Rheology, Block Copolymer, Mechanical Property

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Arquitetura dos copolímeros: a) Copolímero aleatório; b) Copolímero alternado; c) Copolímero enxertado; d) Copolímero em bloco.	21
Figura 2- Tipos de arquiteturas dos copolímeros em bloco [1].....	22
Figura 3 - Separação de fase em ordem e desordem de copolímero em bloco [19].....	23
Figura 4 - Diagrama de fase copolímero dibloco conformacional simétrico [35].....	25
Figura 5 - Estruturas de nanocompósitos com matriz polimérica.	27
Figura 6 – Esquema do <i>roll-casting</i> apresentado por Thomas et al.[59].....	28
Figura 7 - Comportamento reológico de diferentes estruturas dos copolímeros em bloco [65].	36
Figura 8 - Geometria Sentmanat Elongacional Rheometer (SER) [72]	41
Figura 9 – Curva de tensão-deformação em três direções de ensaio apresentada por Pakula et al. [99]: 1 – direção paralela; 2 – direção à 45°; 3 –direção perpendicular	50
Figura 10 – Geometria modo de tração do equipamento de DMA [107].....	53
Figura 11 – Perfil de rosca [113].	61
Figura 12 - Esquema da extrusora.	61
Figura 13 - Direções de ensaio para SAXS.	64
Figura 14 - Corpo de prova após ensaio elongacional.....	64
Figura 15 – Curva do módulo de armazenamento em função da deformação para determinar a região de viscoelasticidade linear dos copolímeros em bloco com 13% e 30% de bloco de PS para três frequências diferentes, na temperatura de 200 °C.	67
Figura 16 - Geometria elongacional SER acoplada ao reômetro rotacional. a) Amostra antes do ensaio; b) Amostra depois do ensaio.	70
Figura 17 - Direção de corte dos corpos de prova para ensaios reológico e mecânicos das amostras em fita. As amostras cortadas na direção transversal têm direção de ensaio perpendicular à direção do fluxo de extrusão. As amostras cortadas na direção longitudinal têm direção de ensaio paralela à direção do fluxo de extrusão.	71
Figura 18 - Equipamento universal de ensaios mecânicos Instron 5582.....	72
Figura 19 - Equipamento analisador dinâmico mecânico Q800 (TA Instruments).....	73

Lista de Figuras

Figura 20 – Imagens bidimensionais de SAXS em 3D das fitas (direções x, y e z): a) SEBS-30 [51]; b) SEBS-13/29; c) SEBS-13/0 e d) SEBS-13/0-MA.	75
Figura 21 - Curva de SAXS unidimensionais da intensidade em função de q . Sequência de picos referentes à estrutura hexagonal cilíndrica (amostras processadas via extrusão).	76
Figura 22 - Região de obtenção da curva unidimensional da medida de SAXS para as amostras orientadas.	77
Figura 23 – Esquema da estrutura do copolímero em bloco de estrutura cilíndrica.	78
Figura 24 - Curvas de difração de raios X obtidas para as amostras pulverizadas. Amostras do nanocompósito SEBS-30/20A (2,5; 5 e 7,5%), SEBS-30-MA/20A (7,5%) e a argila Cloisite 20A.	80
Figura 25 - Difrátogramas obtidos para as amostras pulverizadas das amostras dos nanocompósitos SEBS-13/0/20A, SEBS-13/0-MA/20A, SEBS-13/29/20A e a argila Cloisite 20A.	82
Figura 26 – Imagens bidimensionais de SAXS em 3D das fitas (direções x, y e z) para o nanocompósito: a) SEBS-30/20A (5%); a) SEBS-30-MA/20A (5%) [51].	84
Figura 27 - Esquema de localização e sentido de alinhamento da argila: a) SEBS-30/20A; b) SEBS-30-MA/20A.	84
Figura 28 - Curvas de SAXS com sequência de picos referentes à estrutura hexagonal cilíndrica (amostras processada via extrusão): a) Nanocompósitos do copolímero SEBS-30 (2,5; 5 e 7,5%); b) Nanocompósitos do copolímero SEBS-30-MA (2,5; 5 e 7,5%).	85
Figura 29 - Curvas azimutais dos nanocompósitos das amostras em fita após processamento na direção z: a) Nanocompósitos do copolímero SEBS-30 (2,5; 5 e 7,5%); b) Nanocompósitos do copolímero SEBS-30-MA (2,5; 5 e 7,5%).	87
Figura 30 – Medidas de SAXS (direções x, y e z): a) SEBS-13/0 / 20A (5%), b) SEBS-13/0-MA / 20A (5%).	89
Figura 31 - Esquema de localização e sentido de alinhamento da argila: a) SEBS-13/0/20A; b) SEBS-13/29/20A.	90
Figura 32 - Curvas de SAXS para os nanocompósitos SEBS-13/29/20A, SEBS-13/0/20A e SEBS-13/0-MA/20A, sequência de picos referentes à estrutura hexagonal cilíndrica (amostras processada via extrusão).	91
Figura 33 - Curva de SAXS da intensidade em função de q apresentando a sequência de picos referentes à estrutura lamelar (amostras obtidas por solução): a) Copolímero com 13% de blocos de PS; b) Copolímero com 30% de blocos de PS.	93

Lista de Figuras

Figura 34 – Imagens bidimensionais de SAXS da superfície: a) SEBS-30, b) SEBS-30/20A, c) SEBS-30-MA e d) SEBS-30-MA/20A.....	95
Figura 35 - Curvas de SAXS unidimensionais da sequência de picos referentes à estrutura lamelar para nanocompósitos.	96
Figura 36 – Curvas de viscosidade x tempo, obtidas durante o ensaio de varredura de tempo (4 horas de ensaio) SEBS-30 e seus nanocompósitos: $\omega = 0,01(rad/s)$; $\gamma = 0,4 (%)$; $t = 14400 (s)$, $T = 200^{\circ}C$	100
Figura 37 – Curvas de viscosidade x tempo, obtidas durante o ensaio de varredura de tempo (4 horas de ensaio) SEBS-30-MA e seus nanocompósitos: $\omega = 0,01(rad/s)$; $\gamma = 0,4 (%)$; $t = 14400 (s)$, $T = 200^{\circ}C$	101
Figura 38 – Curva viscosidade complexa vs. tempo dos ensaios de LAOS das amostras SEBS-30 e seus nanocompósitos: $\omega = 1 (rad/s)$; $\gamma = 100 (%)$; $t = 7200 (s)$, $T = 200^{\circ}C$	102
Figura 39 - Curva viscosidade complexa vs. tempo dos ensaios de LAOS das amostras SEBS-30-MA e seus nanocompósitos: $\omega = 1 (rad/s)$; $\gamma = 100 (%)$; $t = 7200 (s)$; $T = 200^{\circ}C$	103
Figura 40 - Curvas de viscosidade complexa x tempo obtidas durante o ensaio de varredura de tempo (4 horas de ensaio) após o alinhamento com o ensaio de LAOS SEBS-30 e seus nanocompósitos: $\omega = 0,01(rad/s)$; $\gamma = 0,4 (%)$; $t = 14400 (s)$; $T = 200^{\circ}C$	104
Figura 41 - Curvas de viscosidade complexa vs. tempo obtidas durante o ensaio de varredura de tempo (4 horas de ensaio) após o alinhamento com o ensaio de LAOS SEBS-30-MA e seus nanocompósitos: $\omega = 0,01(rad/s)$; $\gamma = 0,4 (%)$; $t = 14400 (s)$, $T = 200^{\circ}C$	105
Figura 42 - Curvas de módulo de armazenamento (G') vs. frequência angular (ω) dos ensaios de SAOS à temperatura de $200^{\circ}C$ para o copolímero em bloco SEBS-30 e seus nanocompósitos com diferentes concentrações.....	106
Figura 43 – Curvas de módulo de armazenamento (G') vs. frequência angular (ω) dos ensaios de SAOS à temperatura de $200^{\circ}C$ para o copolímero em bloco SEBS-30-MA e seus nanocompósitos com diferentes concentrações.....	107
Figura 44 – Ensaios de SAOS - a) $G' \times \omega$ at para diferentes temperaturas do copolímero SEBS-13/29, curva obtida pelo princípio de superposição.	109
Figura 45 - Curva de SAXS do corpo de prova das amostras do copolímero SEBS-13/29 após o ensaio de SAOS.....	110
Figura 46 – Curvas da viscosidade complexa dos ensaios de SAOS à temperatura de $130^{\circ}C$ dos copolímeros SEBS-13/29, SEBS-13/0 e SEBS-13/0-MA.....	111
Figura 47 – Curvas TTS para o copolímero em bloco SEBS-13/0.	112

Lista de Figuras

Figura 48 - Curvas TTS para o copolímero em bloco SEBS-13/0-MA.	113
Figura 49 – Curvas de G' em função da frequência obtidas dos ensaios de SAOS nas temperaturas 130 e 150 °C para o SEBS-13/29 e o nanocompósito SEBS-13/29/20A.	114
Figura 50 – Curvas de G' em função da frequência obtidas dos ensaios de SAOS nas temperaturas 140 e 160 °C para o SEBS-13/0 e o nanocompósito SEBS-13/0/20A.	115
Figura 51 – Curvas de G' em função da frequência obtidas dos ensaios de SAOS nas temperaturas 140 e 160 °C para o SEBS-13/0-MA e o nanocompósito SEBS-13/0-MA/20A.	116
Figura 52 - Curvas de viscosidade elongacional em função do tempo das amostras ensaiadas na direção longitudinal: a) SEBS-30 e seus nanocompósitos; b) SEBS-30-MA e seus nanocompósitos.	120
Figura 53 – Imagem bidimensional de SAXS dos corpos de prova ensaiado na direção longitudinal SEBS-30 / 20A (7,5%) para deformação de Hencky zero.	123
Figura 54 - Curvas do parâmetro de ordem (calculado a partir da distribuição da intensidade azimutal) em função da deformação de Hencky para o copolímero SEBS-30 e nanocompósitos: a) Taxa deformação $0,01s^{-1}$; b) Taxa deformação $20s^{-1}$	124
Figura 55 - Curvas do parâmetro de ordem (calculado a partir da distribuição da intensidade azimutal do pico referente a estrutura da argila) em função da deformação de Hencky para os nanocompósitos SEBS-30 / 20A (5 e 7,5%).	125
Figura 56 - Curvas do parâmetro de ordem (calculado a partir da distribuição da intensidade azimutal) em função da deformação de Hencky para o copolímero SEBS-30-MA e nanocompósitos: a) Taxa deformação $0,01s^{-1}$; b) Taxa deformação $20s^{-1}$	127
Figura 57 - Curvas de viscosidade elongacional em função do tempo para as amostras ensaiadas na direção transversal: a) SEBS-30 e seus nanocompósitos; b) SEBS-30-MA e seus nanocompósitos.	128
Figura 58 - Curva do ângulo de rotação em função da deformação de Hencky para as amostras ensaiadas na direção transversal: a) SEBS-30 e seus nanocompósitos ($0,01 s^{-1}$); b) SEBS-30 e seus nanocompósitos ($20 s^{-1}$).	130
Figura 59 – Curva do ângulo de rotação em função da deformação de Hencky para as amostras ensaiadas na direção transversal e taxas de deformação $0,01$ e $20 s^{-1}$: a) SEBS-30-MA e seus nanocompósitos ($0,01 s^{-1}$); b) SEBS-30-MA e seus nanocompósitos ($20 s^{-1}$).	131

Lista de Figuras

Figura 60 - Curvas do parâmetro de ordem (calculado a partir da distribuição da intensidade azimutal do pico referente a estrutura da argila) em função da deformação de Hencky para os nanocompósitos SEBS-30 / 20A (5 e 7,5%) dos ensaios realizados na direção transversal. .	133
Figura 61 – Curvas de viscosidade elongacional em função do tempo dos copolímeros SEBS com 13 % de PS com temperatura de ensaio 120 °C. O copolímero SEBS-13/29 em duas direções (transversal e longitudinal).....	134
Figura 62 - Curvas de viscosidade elongacional em função do tempo dos copolímeros SEBS com 13 % de PS com temperatura de ensaio 120 °C (SEBS-13/29, SEBS-13/0 e SEBS-13/0) na direção transversal.	135
Figura 63 - Resultados de SAXS dos corpos de prova ensaiados por SER a 0,01 s ⁻¹ na direção transversal em três posições ao longo do corpo de prova para os copolímeros SEBS-13/29, SEBS-13/0 e SEBS-13/0-MA.....	136
Figura 64 - Curvas do parâmetro de ordem (calculado a partir da distribuição da intensidade azimutal) em função da deformação de Hencky para os copolímeros SEBS-13/29, SEBS-13/0 e SEBS-13/0-MA.....	137
Figura 65 - Curvas de viscosidade elongacional em função do tempo dos copolímeros com 13 % de blocos de PS: a) SEBS-13/29 e SEBS-13/29+20A; b) SEBS-13/0 e SEBS-13/0+20A.	138
Figura 66 - Curvas de viscosidade elongacional em função do tempo do copolímero SEBS-13/0-MA e o nanocompósito SEBS-13/0-MA/20A.	139
Figura 67 - Curvas do parâmetro de ordem (calculado a partir da distribuição da intensidade azimutal) em função da deformação de Hencky para os copolímeros SEBS-13/29/20A, SEBS-13/0/20A e SEBS-13/0-MA/20A.	140
Figura 68 - Resultados de SAXS dos corpos de prova ensaiados por SER a 0,01 s ⁻¹ na direção transversal em três posições ao longo do corpo de prova para os nanocompósitos SEBS-13/29/20A, SEBS-13/0/20A e SEBS-13/0-MA/20A.	141
Figura 69 - Curvas de viscosidade elongacional em função do tempo das amostras obtidas por solução do copolímero em bloco SEBS-30 (sol) e nanocompósito.	143
Figura 70 - Curvas de viscosidade elongacional em função do tempo das amostras obtidas por solução do copolímero em bloco SEBS-30-MA (sol) e nanocompósito.....	144
Figura 71 – Imagens bidimensionais de SAXS dos corpos de prova ensaiados por SER a 0,01 s ⁻¹ dos materiais SEBS-30 (sol), SEBS-30/20A (sol), SEBS-30-MA(sol), SEBS-30-MA/20A (sol).....	145

Lista de Figuras

Figura 72 - Curvas do parâmetro de ordem (calculado a partir da distribuição da intensidade azimutal) em função da deformação de Hencky para os materiais SEBS-30 (sol), SEBS-30/20A (sol), SEBS-30-MA (sol) e SEBS-30-MA/20A (sol).	146
Figura 73 - Curvas tensão vs. deformação: a) SEBS-30 e seus nanocompósitos (Longitudinal); b) SEBS-30 e seus nanocompósitos (Transversal).	150
Figura 74 – Curvas tensão vs. deformação: a) SEBS-30-MA e seus nanocompósitos (Longitudinal); b) SEBS-30-MA e seus nanocompósitos (Transversal).	151
Figura 75 - Valores do módulo de Young dos copolímeros em bloco e seus nanocompósitos com diferentes concentrações: a) Longitudinal e b) Transversal.	153
Figura 76 – Alongamento até ruptura dos copolímeros em bloco (SEBS-30 e SEBS-30-MA) e seus nanocompósitos nas diferentes concentrações: a) Longitudinal e b) Transversal.	154
Figura 77 – Limite de resistência à tração dos copolímeros em bloco e seus nanocompósitos nas diferentes concentrações: a) Longitudinal e b) Transversal.	156
Figura 78 – Esquema de análise de SAXS ao longo do corpo de prova ensaiado por tração.	157
Figura 79 – Resultados de SAXS para corpos de prova ensaiados por tração na direção longitudinal: a) As imagens bidimensionais de SAXS na direção longitudinal em quatro posições diferentes para o copolímero SEBS-30; b) Curvas azimutais nas posições 1 e 4 do pico de primeira ordem referente à estrutura do copolímero.	158
Figura 80 – Resultados de SAXS para corpos de prova ensaiados por tração na direção longitudinal: a) As imagens bidimensionais de SAXS na direção longitudinal em quatro posições diferentes para o copolímero SEBS-30-MA; b) Curvas azimutais nas posições 1 e 4 do pico de primeira ordem referente a estrutura do copolímero.	158
Figura 81 - Curvas unidimensionais de SAXS com sequência de picos referentes à estrutura hexagonal cilíndrica para o copolímero SEBS-30-MA dos corpos de prova ensaiado por tração na direção longitudinal em duas posições diferentes.	160
Figura 82 – Imagens bidimensionais de SAXS dos corpos de prova ensaiado por tração na direção longitudinal em quatro posições diferentes: a) SEBS-30 / 20A (5%); b) SEBS-30-MA / 20A (5%).	161
Figura 83 – Esquema de deformação da estrutura durante o ensaio de tração na direção longitudinal.	161
Figura 84 - Curvas azimutais da amostra após ensaios de tração do SEBS-30/20A (5%) em diferentes posições: a) SEBS-30/20A (5%) pico do copolímero posição 1; b) SEBS-30/20A	

Lista de Figuras

(5%) pico do copolímero posição 4; c) SEBS-30/20A (5%) pico da argila posição 1; d) SEBS-30/20A (5%) pico da argila posição 4.	162
Figura 85 - Curvas azimutais da amostra SEBS-30-MA/20A (5%) após ensaios de tração do em diferentes posições (1 e 4).	163
Figura 86 - Resultados de SAXS dos corpos de prova ensaiado por tração na direção transversal em quatro posições diferentes. a) SEBS-30, b) SEBS-30 / 20A (5%).	164
Figura 87 - Resultados de SAXS dos corpos de prova ensaiado por tração na direção transversal em quatro posições diferentes. a) SEBS-30-MA, b) SEBS-30-MA / 20A (5%).	164
Figura 88 - Curvas azimutais dos corpos de prova após ensaios de tração do em diferentes posições (1 e 4): a) SEBS-30 pico do copolímero posição 1 e 4; b) SEBS-30/20A (5%) pico do copolímero posição 1 e 4.	165
Figura 89 - Curvas azimutais dos corpos de prova após ensaios de tração do em diferentes posições (1 e 4): a) SEBS-30-MA pico do copolímero posição 1 e 4; b) SEBS-30-MA/20A (5%) pico do copolímero posição 1 e 4.	166
Figura 90 - Esquema de deformação da estrutura durante o ensaio de tração na direção transversal.	167
Figura 91 – Curva de tensão vs. deformação do ciclo de ensaio de tração: a) SEBS-30 e nanocompósitos na direção longitudinal; b) SEBS-30 e nanocompósitos na direção transversal.	169
Figura 92 - Curva de tensão vs. deformação do ciclo de ensaio de tração: a) SEBS-30-MA e nanocompósitos na direção longitudinal; b) SEBS-30-MA e nanocompósitos na direção transversal.	170
Figura 93 – Deformação permanente após primeiro ciclo dos copolímeros em bloco e seus nanocompósitos nas diferentes concentrações após o segundo ciclo: a) Longitudinal e b) Transversal.	172
Figura 94 – Curvas Tensão vs. Deformação após o ciclo de histerese: a) SEBS-30 e seus nanocompósitos (Longitudinal); b) SEBS-30 e seus nanocompósitos (Transversal).	174
Figura 95 – Curvas Tensão vs. Deformação após o ciclo de histerese: a) SEBS-30-MA e seus nanocompósitos (longitudinal); b) SEBS-30-MA e seus nanocompósitos (transversal).	175
Figura 96 – Valores do alongamento na ruptura dos copolímeros em bloco e seus nanocompósitos nas diferentes concentrações (a) Longitudinal e b) Transversal) após o segundo ciclo.	176

Lista de Figuras

Figura 97 - Valores da máxima resistência a tração copolímeros em bloco e seus nanocompósitos nas diferentes concentrações (a) L – Longitudinal e b) T – Transversal) após o segundo ciclo.	177
Figura 98 - Curva fator de perda ($\tan\delta$) vs. temperatura: a) SEBS-30 e seus nanocompósitos na direção longitudinal; b) SEBS-30 e seus nanocompósitos na direção transversal.	180
Figura 99 - Curva fator de perda ($\tan\delta$) <i>versus</i> temperatura: a) SEBS-30-MA e seus nanocompósitos na direção longitudinal; b) SEBS-30-MA e seus nanocompósitos na direção transversal.	182
Figura 100 - Curva módulo de armazenamento (E') vs. temperatura: a) SEBS-30 e seus nanocompósitos na direção longitudinal; b) SEBS-30 e seus nanocompósitos na direção transversal.	184
Figura 101 – Curva módulo de armazenamento (E') <i>versus</i> temperatura: a) SEBS-30-MA e seus nanocompósitos na direção longitudinal; b) SEBS-30-MA e seus nanocompósitos na direção transversal.	185

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo de trabalhos realizados sobre nanocompósitos de copolímero em bloco..	31
Tabela 2 - Resumo de trabalhos realizados sobre comportamento reológico em fluxo de cisalhamento de copolímero em bloco.	38
Tabela 3 - Resumo de trabalhos realizados sobre o comportamento reológico de nanocompósito de copolímero em bloco.	46
Tabela 4 – Resumo de trabalhos realizados sobre comportamento dinâmico-mecânico de copolímeros.	54
Tabela 5 - Características dos copolímeros utilizados.	58
Tabela 6 - Estrutura morfológica, temperaturas de transições e características dos copolímeros em estudo.	59
Tabela 7 - Especificações da argila montmorilonita (Cloisite 20A) utilizada neste trabalho. .	60
Tabela 8 - Condições de processamento dos copolímeros tribloco.	62
Tabela 9 - Valores escolhidos de deformação correspondente à região de viscoelasticidade linear dos materiais.	67
Tabela 10 - Parâmetros do ensaio de SAOS para os copolímeros em bloco e nanocompósitos.	68
Tabela 11 - Parâmetros dos ensaios de varredura de tempo para os copolímeros em bloco e nanocompósitos nas diferentes concentrações.	68
Tabela 12 - Parâmetros do ensaio de LAOS para os copolímeros em bloco com 30% de domínios de PS e os nanocompósitos nas diversas concentrações (2,5; 5 e 7,5%).	69
Tabela 13 - Parâmetros de ensaios reológico em fluxo elongacional dos copolímeros em bloco e nanocompósitos.	71
Tabela 14 - Valores de q^* , $d(100)$ e D_c	78
Tabela 15 - Valores do espaçamento interlamelar ($d_{(001)}$) para as amostras SEBS-30/20A (2,5; 5 e 7,5%) e a argila Cloisite 20A.	81
Tabela 16 - Valores do espaçamento basal ($d_{(001)}$) para as amostras SEBS-13/0/20A e SEBS-13/29/20A (todos com 5% de argila) e a argila Cloisite 20A.	82
Tabela 17 - Valores de q^* , $d_{(100)}$, D_c e d_{ci}	87
Tabela 18 - Valores de q^* , $d_{(100)}$, D_c e d_{ci}	92

Lista de Tabelas

Tabela 19 - Valores de q^* , $d(100)$ e da espessura de cada fase, para os copolímeros em bloco com estrutura lamelar.	94
Tabela 20 - Valores de q^* , $d(100)$, espessura de cada fase e a distância do espaçamento interlamelar para os nanocompósitos.	96
Tabela 21 – Valores da inclinação e as possíveis morfologias nas diferentes temperaturas para o copolímero SEBS-13/0.	112
Tabela 22 - Valores da inclinação e as possíveis morfologias nas diferentes temperaturas para o copolímero SEBS-13/0-MA.	114
Tabela 23 – Valores do limite de escoamento dos copolímeros em bloco e seus nanocompósitos nas diferentes concentrações (direção longitudinal).	157
Tabela 24 – Valores do trabalho realizado pela capacidade do amortecimento (obtida pelo cálculo da área) dos copolímeros em bloco e seus nanocompósitos nas diferentes concentrações (Direções: L – Longitudinal e T – Transversal) após o primeiro ciclo.	173
Tabela 25 – Temperatura de transição vítrea para o copolímero em bloco SEBS-30 e seus nanocompósitos nas direções longitudinal e transversal.	178
Tabela 26 - Temperatura de transição vítrea para o copolímero em bloco SEBS-30-MA e seus nanocompósitos nas direções longitudinal e transversal.	181

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

TPEs – elastômeros termoplásticos

T_g – temperatura de transição vítrea

T_m – temperatura de fusão

SEBS – copolímero poliestireno-*b*-poli(etileno-*co*-butileno)-*b*-poliestireno

SBS – copolímero poliestireno-*b*-polibutadieno-*b*-poliestireno

SIS – copolímero poliestireno-*b*-poliisopreno-*b*-poliestireno

EVA – copolímero etileno acetato de vinila;

EMA – copolímero etileno-*co*-acrilato de metila

PP – polipropileno

PS – poliestireno

PI – poliisopreno

PEB – poli (etileno-*co*-butileno)

MMT – argila montmorilonita

XDR – difração de raios – X (*X-ray diffraction*)

TEM – microscopia eletrônica de transmissão (*transmission electron microscopy*)

SAXS – espalhamento de raios – X à baixo ângulo (*small angle X-ray scattering*)

SANS – espalhamento de neutros à baixo ângulo (*small angle neutrons scattering*)

DMA – análise dinâmica – mecânica (*dynamic mechanical analysis*)

TGA – análise termogravimétrica (*thermogravimetric analysis*)

DSC – calorímetro diferencial de varredura (*differential scanning calorimetry*)

GPC – cromatografia de permeação em gel (*gel permeation chromatography*)

VEL – viscoelasticidade linear

VENL – viscoelasticidade não-linear

SAOS – cisalhamento oscilatório a pequenas amplitudes (*small amplitude oscillatory shear*)

LAOS – cisalhamento oscilatório a grandes amplitudes (*large amplitude oscillatory shear*)

SER – reômetro extensional Sentmanat (*Sentmanat extensional rheometer*)

χ_{AB} – parâmetro de interação de Flory-Huggins

N – grau de polimerização

Lista de Símbolos e Siglas

- f_A – fração em massa do monômero A
 f_B – fração em massa do monômero B
WSL – limite de segregação fraco (*weak segregation limit*)
SSL – limite de segregação forte (*strong segregation limit*)
T_{ODT} – temperatura de transição ordem-desordem
T_{OOT} – temperatura de transição ordem-ordem
 $\bar{M}_w$ - massa molecular média ponderada
 $\bar{M}_n$ – massa molecular média em número
MA – anidrido maleico
 $\gamma(t)$ - amplitude de cisalhamento em função do tempo
 γ_0 – amplitude de cisalhamento
 ω – frequência de cisalhamento
t – tempo
 $\sigma(t)$ – tensão de cisalhamento em função do tempo
 σ_0 – amplitude da tensão de cisalhamento
 δ – ângulo de perda
G' – módulo de armazenamento
G'' – módulo de perda
 $|\eta^*|$ – Viscosidade complexa
 η^{E+} – viscosidade elongacional
 $\eta^+(t)$ – viscosidade linear
T – torque medido pelo transdutor
R – raio
 $\dot{\epsilon}$ – taxa de deformação
A(t) – área instantânea da seção transversal
A₀ – área transversal inicial
 ρ_s – densidade da amostra na temperatura ambiente
 ρ_m – densidade da amostra na temperatura de ensaio.
E' – módulo de armazenamento
E'' – módulo de perda
tan δ – fator de Perda
u_i – deformação local do corpo de prova
 θ – ângulo de difração

Lista de Símbolos e Siglas

$\mathbf{q}$ – vetor de espalhamento

$\mathbf{q}^*$ – posição de reflexão de primeira ordem

n – ordem de difração

λ – comprimento de onda

$d_{(100)}$ – distância entre os planos (100)

D_c – distância entre os centros dos cilindros

d_{ci} – diâmetro dos cilindros

A_t – área total do paralelograma formado pela posição dos cilindros no hexágono

A_{PS} – área circular dos cilindros de poliestireno

d_{PS} – Espessura da fase de poliestireno

d_{PEB} – Espessura da fase de poli (etileno-butileno)

a_t – fator de deslocamento

TTS – superposição tempo-temperatura (*time–temperature superposition*)

f – parâmetro de ordem

β – ângulo entre o eixo dos cilindros e a direção de extensão

$I(\beta)$ – distribuição de intensidade na direção azimutal

SUMÁRIO

RESUMO	1
ABSTRACT	2
LISTA DE FIGURAS.....	I
LISTA DE TABELAS	IX
LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS	XI
1 – INTRODUÇÃO.....	17
1.1 – Generalidades	17
1.2 – Objetivos	18
1.3 – Organização do trabalho	19
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1– Introdução aos copolímeros em bloco.....	20
2.2 – Estruturas dos copolímeros em bloco.	21
2.3 – Nanocompósitos de copolímeros em bloco.	26
2.4 – Comportamento reológico em fluxo de cisalhamento de copolímeros em bloco.	34
2.5 – Comportamento reológico em fluxo elongacional de copolímeros em bloco.	41
2.6 – Comportamento reológico de nanocompósitos de copolímero em bloco	44
2.7 – Comportamento mecânico de copolímeros em bloco.	49
3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	58
3.1 – Materiais	58

3.2 – Processamento	60
3.2.1 – Extrusão	60
3.2.2 – Solução	62
3.3 – Caracterização	63
3.3.1 – Avaliação da estrutura morfológica	63
3.3.2 - Propriedades Reológicas	66
3.3.3 - Propriedades Mecânicas	72
 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	 74
 4.1 - CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA MORFOLÓGICA.....	 74
4.1.1 – Estruturas dos copolímeros obtidos por extrusão.	74
4.1.2 – Nanocompósitos obtidos por extrusão.	79
4.1.2.1 – Interação entre a matriz polimérica e nanopartícula.	79
4.1.2.2 - Efeito do teor de argila na estrutura morfológica e no alinhamento dos copolímeros em bloco com 30% de bloco de PS.	83
4.1.2.3 - O efeito da argila na estrutura morfológica e no alinhamento dos copolímeros em bloco com 13% de bloco de PS.	88
4.1.3 - Estruturas dos copolímeros processados por solução	92
4.1.4 - Nanocompósitos preparados por solução.....	94
4.1.5 – Conclusões parciais	97
 4.2 – ESTUDO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO EM FLUXO DE CISALHAMENTO NO REGIME DE VISCOELASTICIDADE LINEAR E VISCOELASTICIDADE NÃO LINEAR DOS COPOLÍMEROS EM BLOCO E DE SEUS NANOCOMPÓSITOS	 98
4.2.1 – Comportamento reológico dos copolímeros em bloco com 30% de blocos de PS e dos seus nanocompósitos.....	98
4.2.2 – Estudo do Comportamento dos Copolímero em Bloco (13% PS) e nanocompósitos no Fluxo de Cisalhamento.....	108
4.2.3 – Conclusão Parcial.....	116

4.3 – ESTUDO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO EM FLUXO ELONGACIONAL DOS COPOLÍMEROS EM BLOCO E SEUS NANOCOMPÓSITOS.....	118
4.3.1 – Estudo das propriedades reológicas em fluxo elongacional de copolímeros em bloco e nanocompósitos obtidos por extrusão com estrutura anisotrópica.	118
4.3.2 – Estudo das propriedades reológicas em fluxo elongacional de copolímeros e nanocompósitos obtidos por extrusão sem alinhamento preferencial.....	133
4.3.3 – Estudo das propriedades reológicas em fluxo elongacional de copolímeros e nanocompósitos obtidos por solução.....	142
4.3.4 – Conclusão parcial	146
4.4 – ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COPOLÍMEROS EM BLOCO E A INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE ARGILA	148
4.4.1 - Comportamento mecânico.....	148
4.4.1.1 – Resistência à tração.....	148
4.4.1.2 – Histerese.	167
4.4.2 - Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	178
4.4.3 – Conclusões parciais	186
5 – CONCLUSÕES FINAIS, CONTRIBUIÇÃO AO CONHECIMENTO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	187
5.1 – Conclusões finais.....	187
5.1.1. Estrutura morfológica.	187
5.1.2. Propriedades Reológicas em fluxo de cisalhamento.....	190
5.1.3. Propriedades Reológicas em fluxo elongacional.	191
5.1.4. Propriedades Mecânicas.	193
5.2 – Contribuição ao conhecimento.....	194
5.3 – Sugestões para trabalhos futuros.	195
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	196
Apêndice A.....	206
Apêndice B.....	209

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Generalidades

Os copolímeros em bloco formam uma classe muito importante de materiais poliméricos dentre os diversos tipos de copolímeros existentes. Devido às suas propriedades peculiares apresentam muitas aplicações industriais. As propriedades dos copolímeros em bloco provêm de suas arquiteturas moleculares que podem ser projetadas de acordo com a aplicação desejada [1]. Os copolímeros em bloco mais simples são os dibloco, estes apresentam estruturas moleculares do tipo poli(*A*)-*b*-poli(*B*), sendo *A* e *B* unidades monoméricas quaisquer e distintas. No entanto, industrialmente são mais comuns os copolímeros tribloco do tipo poli(*A*)-*b*-poli(*B*)-*b*-poli(*A*). Os segmentos de cadeia que formam os blocos geralmente são projetados para serem imiscíveis entre si. Dessa forma, os copolímeros em bloco podem apresentar microestruturas de fases separadas, em que cada fase é formada pelo agrupamento de segmentos de cadeia de um mesmo tipo de bloco. As fases presentes geralmente possuem dimensões nanométricas, pois os distintos blocos estão conectados entre si por ligações covalentes e as cadeias têm comprimento limitado pelos domínios.

Uma das principais aplicações dos copolímeros em bloco é a obtenção de elastômeros termoplásticos (TPEs). Os TPEs são materiais que possuem domínios de cadeias flexíveis ligados a domínios de cadeias rígidas, assim sendo os domínios formados pelas cadeias rígidas atuam como ligações cruzadas. Contudo, o material polimérico aquecido é capaz de fluir e pode ser conformado com o resfriamento[1,2], neste caso a fase flexível é a fase contínua e a fase rígida corresponde à fase descontínua. A fração volumétrica de blocos rígidos é relativamente baixa em relação à fase de blocos flexíveis [3].

Os nanocompósitos são materiais híbridos em que pelo menos um de seus componentes possuem dimensões nanométricas. Existem diversos tipos de nanopartículas dispersas que podem ser utilizadas [4], tais como: partículas com morfologia lamelar (tipos de argila, como a montmorilonita); morfologia fibrilar ou tubular (argila como a haloisita ou os nanotubos de carbono); morfologia isodimensional (nanosílicas esféricas).

Capítulo 1

Dentre os nanocompósitos mais conhecidos estão os materiais que contêm partículas de argilas dispersas em escala nanométrica. Estes nanocompósitos podem ser classificados de acordo com o estado de dispersão das argilas (intercalada ou esfoliada). Os nanocompósitos com estrutura intercalada são obtidos quando as moléculas de um polímero penetram no espaçamento interlamelar, sendo assim a distância entre as lamelas de argila sofre aumento na escala nanométrica. Os nanocompósitos com estrutura esfoliada (delaminada) são obtidos quando a interação entre o polímero e as camadas de argilas é muito grande, nesse caso as camadas de argila são separadas individualmente [5].

No caso de nanocompósitos de matriz polimérica de copolímero em bloco, a separação de microfase do copolímero influencia na distribuição espacial das nanopartículas. Consequentemente, a distribuição provoca mudanças consideráveis em todas as propriedades do material compósito. Além disso, tanto os domínios dos copolímeros como as partículas nanométricas podem ser orientados facilmente durante o processamento, formando materiais altamente anisotrópicos. Entretanto, existem relativamente poucos estudos que correlacionam as propriedades dos nanocompósitos de copolímeros em bloco com o grau de orientação da sua microestrutura, devido a isso há um grande campo de pesquisa em aberto sobre este assunto. O grau de orientação da estrutura dos copolímeros em bloco pode criar mudanças significativas nos comportamentos reológico e mecânico. Neste trabalho nanocompósitos de copolímeros em bloco com diferentes estruturas morfológicas foram processados e caracterizados. Assim, foram avaliados os comportamentos mecânico e reológico em fluxos de cisalhamento e elongacional.

1.2 – Objetivos

Os principais objetivos desse trabalho foram:

- Processar copolímeros tribloco do tipo SEBS e seus nanocompósitos, para obtenção de diferentes estruturas morfológicas. Foram realizados dois tipos de processamentos:
 - Mistura no estado fundido utilizando uma extrusora dupla rosca acoplada a um reômetro de torque;
 - Solução (*casting*).

Capítulo 1

- Avaliar as propriedades reológicas em diferentes tipos de fluxo (cisalhamento e elongacional), investigando as influências geradas pelas estruturas anisotrópicas, isotrópicas e a incorporação da argila.
- Avaliar as propriedades mecânicas dos materiais obtidos e relacionar com a estrutura morfológica.

As estruturas dos materiais obtidos foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX) e espalhamento de raios-X de baixo ângulo (SAXS).

1.3 – Organização do trabalho

A presente tese encontra-se dividida em seis partes. Após a introdução é apresentada uma revisão bibliográfica no capítulo 2, em que são abordados os temas mais relevantes da tese. O capítulo 3 apresenta os polímeros em estudo e detalhes dos processamentos para obtenção das diferentes estruturas morfológicas. O capítulo 4 apresenta os resultados e discussões e está dividida em quatro partes. A primeira parte (4.1) apresenta as caracterizações morfológicas das estruturas dos materiais obtidos pelos processamentos via extrusão e solução. Nesta parte também são reportadas as interações entre a matriz polimérica e as nanopartículas para os diferentes copolímeros em bloco, assim como o efeito da concentração de argila na estrutura morfológica e no alinhamento dos copolímeros em bloco. Na segunda parte (4.2) são apresentados os estudos do comportamento reológico em fluxo de cisalhamento no regime de viscoelasticidade linear e não-linear dos copolímeros em bloco e de seus nanocompósitos. A terceira parte (4.3) apresenta o estudo das propriedades reológicas em fluxo elongacional para os copolímeros e nanocompósitos com estruturas anisotrópica e isotrópica. Na quarta parte (4.4) são apresentadas as propriedades mecânicas dos copolímeros tribloco e a influência da incorporação de argila. No capítulo 5 são apresentadas as conclusões gerais, contribuição para o conhecimento e sugestões de trabalhos futuros. Por fim, o capítulo 6 fornece a lista de referências bibliográficas.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre os assuntos mais relevantes para esse trabalho. Primeiramente é apresentada uma visão geral sobre a estrutura morfológica dos copolímeros em bloco, abordando como assunto a formação da microestrutura. Em seguida, é apresentada uma breve revisão sobre nanocompósitos com matriz polimérica de copolímeros em bloco. Também são abordadas as influências da incorporação da argila nas estruturas morfológicas dos copolímeros em bloco. Na sequência são reportados os principais resultados da literatura sobre o comportamento reológico e mecânico dos copolímeros em bloco, assim como o efeito da adição de argila.

2.1– Introdução aos copolímeros em bloco

Os copolímeros são tipos de polímeros que possuem cadeias heterogêneas, ou seja, são formados por dois ou mais tipos distintos de meros [6]. Essas unidades podem ser distribuídas em diversas formas classificando os copolímeros em diferentes tipos com relação a distribuição dos meros, tais como:

- ✓ Aleatórios (ou estatísticos): Esses copolímeros têm seus meros dispostos de forma aleatória.
- ✓ Alternados: Nesse caso os meros estão distribuídos de forma alternada.
- ✓ Enxertados (ou graftizados): Nos copolímeros enxertados existe uma cadeia principal formada por uma unidade repetida e lateralmente são enxertadas cadeias constituídas por outro tipo de mero.
- ✓ Blocos: São materiais poliméricos que têm suas cadeias formadas por blocos de determinado mero A que podem se ligar por blocos de determinado mero B.

Dependendo da distribuição desses meros o material polimérico terá propriedades particulares, que influenciarão nas principais aplicações desses materiais. As possíveis arquiteturas descritas acima são apresentadas na Figura 1.

Em particular, este trabalho enfoca nos copolímeros em bloco. Estes copolímeros são formados por blocos de uma unidade repetitiva de um dado mero (*A*) que estão unidos por

ligações covalentes a outro bloco formado por outro mero (*B*). Em particular, o estudo se concentra em copolímero em bloco do tipo estirênico. Os copolímeros em bloco podem ser obtidos pela polimerização aniônica viva, sendo uma síntese muito utilizada industrialmente [7, 8]. Neste tipo de síntese o processo requer alta pureza, principalmente no início da reação. O processo é realizado em alto vácuo para evitar a presença de impurezas. Na polimerização viva a velocidade de terminação da cadeia é nula e a velocidade de iniciação é bem maior se comparada à velocidade de propagação. Dessa forma, o crescimento da cadeia polimérica é bem controlado, com uma distribuição de massa molar bem estreita e o valor da polidispersão está próxima de 1, sendo possível obter copolímeros com estruturas bem ordenadas [9].

Figura 1 - Arquitetura dos copolímeros: a) Copolímero aleatório; b) Copolímero alternado; c) Copolímero enxertado; d) Copolímero em bloco.

Uma grande aplicação para os copolímeros em bloco estirênicos é a obtenção de elastômeros termoplásticos [3]. Estes são formados por duas fases distintas interligadas, em que uma fase é formada por domínios rígidos (poliestireno) e outra é formada por domínios borrachosos (polibutadieno, poliisopreno, poli(etileno-propileno) ou poli(etileno-butileno)). Este tipo de copolímero em bloco pode ser utilizado em selantes, adesivos, *hot-melt*, revestimentos, isolamento de fios e cabos.

2.2 – Estruturas dos copolímeros em bloco.

As propriedades diferenciadas dos copolímeros em bloco estão associadas à combinação dos diferentes meros que formam os blocos. Esse diferencial é possível devido à técnica de

polimerização desse copolímero. Os exemplos das possíveis combinações estão descritos abaixo e apresentados na Figura 2.

Figura 2- Tipos de arquiteturas dos copolímeros em bloco [1].

- ✓ Copolímero dibloco (AB): São materiais poliméricos que têm suas cadeias formadas por blocos de um determinado mero *A* que se ligam covalentemente a blocos de outro mero *B*, sendo esta a combinação menos complexa que os copolímeros em bloco podem obter.
- ✓ Copolímero tribloco (ABA ou ABC): Nesse caso pode ocorrer a separação de um dado bloco, ou seja, o bloco formado pelo mero *B* tem terminações com blocos do mero *A*, no caso da existência de blocos de três meros distintos, pode ser encontrada combinação com sequência do tipo *ABC* [10].
- ✓ Multiblocos aleatórios: São materiais poliméricos que têm diversos blocos, cada bloco é formado por um determinado mero, estes blocos poder ser ligados inúmeras vezes [11, 12].
- ✓ Copolímero estrela: A arquitetura do tipo estrela nos copolímeros em bloco possuem diversos ramos que se ligam a partir de um ponto de fixação central [13, 14].

Para compreender os copolímeros em bloco é necessário entender alguns parâmetros termodinâmicos, que irão influenciar na separação de microfase do sistema polimérico. Para a formação da estrutura é necessário um equilíbrio entálpico-entrópico, essa relação pode ser representada pelo produto $\chi_{AB}N$. Este produto descreve a incompatibilidade termodinâmica entre os blocos *A* e *B* do copolímero em bloco.

O parâmetro χ_{AB} representa o parâmetro de interação do modelo de Flory-Huggins [15], que relaciona a energia envolvida na interação entre dois meros distintos, responsáveis pela formação da cadeia polimérica. De forma geral, este parâmetro descreve o comportamento entálpico do sistema. N representa o grau de polimerização e expressa a contribuição da entropia à energia livre de Gibbs. Para manter o equilíbrio estrutural, os blocos se ordenam em um arranjo de modo a gerar um mínimo de energia livre na interface entre os domínios [16], dependendo do valor da energia livre os blocos conseguem formar fases, e estas fases formam microdomínios separados.

Quando o produto $\chi_{AB}N$ atinge um valor crítico ocorre a separação de fase dos domínios, podendo gerar estruturas periódicas ordenadas com um tamanho dos domínios da ordem nanométrica. Caso ocorra a diminuição do valor do produto $\chi_{AB}N$, os fatores entrópicos iram dominar o sistema, podendo gerar uma mistura das fases, e consequentemente uma estrutura de fase desordenada. Como o parâmetro de interação é inversamente proporcional à temperatura, os domínios tendem a uma desordem gerando uma fraca segregação, ao aumentar a temperatura. Para grandes valores de $\chi_{AB}N$ os blocos se misturam apenas em uma estreita região de interface do domínio, assim ocorre à formação de microdomínios bem ordenados, como mostra a Figura 3, um exemplo de estrutura ordenada lamelar para um copolímero tribloco [17, 18].

Figura 3 - Separação de fase em ordem e desordem de copolímero em bloco [19].

Capítulo 2

As teorias termodinâmicas têm a capacidade de prever as características da estrutura morfológica, tais como a geometria, o tamanho e a estabilidade dos domínios. O tamanho resultante dos microdomínios é limitado pelo comprimento dos blocos constituintes. Os domínios com tamanhos nanométricos, muitas vezes formam estruturas bem ordenadas de longo alcance nessa escala [20]. Os blocos dos copolímeros em bloco são capazes de se auto organizar em um arranjo estrutural adquirindo diferentes estruturas morfológicas [21]. As morfologias de equilíbrio dos copolímeros em bloco podem ser descritas por um diagrama de fase, como mostra a Figura 4. Com o diagrama de fase é possível identificar regiões de estabilidade da estrutura morfológica do copolímero em um plano de coordenadas do produto de $\chi_{AB}N$ em função de f (f representa a fração de volume de cada fase). Muitas teorias foram desenvolvidas para compreender a formação da separação de microfase dos copolímeros em bloco [20, 21, 22, 23]. A partir do diagrama de fase dois regimes de limitações podem ser postulados, dependentes do produto $\chi_{AB}N$ [24]:

- *Limite de Segregação Fraco (Weak Segregation Limit - WSL)*: Este regime está relacionado a valores do produto de $\chi_{AB}N$ pequenos ($\chi_{AB}N \ll 1$), por consequência a interação entre os diferentes microdomínios é muito fraca (com baixas energias), esse efeito tem como consequência o início de fase ordenada [25, 26].
- *Limite de Segregação Forte (Strong Segregation Limit - SSL)*: A primeira teoria estabelecida para os copolímeros em bloco foi a *SSL* e o princípio essencial físico básico do comportamento da fase no *SSL* foi estabelecido na década de 70 [27, 28, 29]. Esse regime corresponde a valores de $\chi_{AB}N$ grandes ($\chi_{AB}N \gg 10$), interface de separação de fase dos microdomínios é estreita e os domínios são bem definidos, ou seja, os componentes são segregados fortemente e cada domínio é quase puro e a mistura dos domínios na interface é bem estreita [30, 31, 32].

O diagrama de fase dos copolímeros em bloco (dibloco ou tribloco) apresenta as possíveis estruturas que os copolímeros em bloco podem formar, tais como: estruturas esféricas, cilíndricas, lamelares e estrutura bicontínua cúbica de simetria giróide. Podem ser também encontradas estruturas mais complexas, tais como, arranjo de camadas hexagonais perfuradas [33, 34] e estrutura de ondulação hexagonal [22].

Figura 4 - Diagrama de fase copolímero dibloco conformacional simétrico [35].

A estrutura morfológica pode sofrer efeitos das frações de volume dos blocos. Este efeito está associado à curvatura preferencial da interface dos domínios [36, 37]. A interface dos domínios pode ser plana ou curva. A espessura do domínio é proporcional à fração de volume do mero correspondente. Em frações de volume iguais para os meros *A* e *B* a interface tende a ser plana formando a morfologia lamelar, neste caso f_A tende a ser igual a 0,5. Quando um dos meros têm fração de volume abaixo de 0,5, o bloco (fase descontínua) formado por esse mero tem na sua interface uma dada curvatura, assim a possível estrutura morfológica a ser formada será cilíndrica dos blocos em menor quantidade. Estes cilindros podem se arranjar em um empacotamento hexagonal. Para fração de volume menor de 0,3; a curvatura tende a ser maior e a morfologia desse bloco tende a ser esférica, neste caso a fase esférica se organiza em uma estrutura cúbica de corpo centrado.

As estruturas mais complexas, como, a estrutura morfológica bicontínua cúbica de simetria giróide, pode ser encontrada entre as estruturas lamelares e cilíndricas em temperatura

próxima da temperatura de transição ordem-desordem (T_{ODT}), outro exemplo é a estrutura hexagonal perfurada que pode ser encontrada em regiões metaestáveis.

Como a separação de microfase do copolímero em bloco é dependente da temperatura, existem temperaturas limite para a separação de fase (temperatura de transição ordem-ordem e ordem-desordem). A temperatura de ordem-ordem pode ser definida como a temperatura na qual o copolímero transforma a sua estrutura morfológica (lamelar-cilíndrica ou cilíndrica-esférica). A temperatura de transição de ordem-desordem é definida como a temperatura em que a separação de microfase desaparece formando uma mistura homogênea das cadeias que constituem o copolímero em bloco. Alguns copolímeros em bloco têm a capacidade de transformar a estrutura morfológica. Essa transição pode ser influenciada pela fração de volume (f) quando submetida a uma determinada temperatura.

2.3 – Nanocompósitos de copolímeros em bloco.

Os nanocompósitos são materiais compósitos que possuem uma fase matriz modificada por uma fase de reforço com pelo menos uma dimensão nanométrica (10^{-9} m). A utilização de nanopartículas como reforço permite melhorar diversas propriedades, por exemplo, as propriedades de barreira, estabilidade térmica e dimensional, retardância à chama e propriedades mecânicas e reológicas. A melhoria das propriedades pode ser obtida com baixos teores de carga, sendo este um diferencial dos compósitos convencionais [38].

Existem diversos tipos de nanopartículas que podem ser utilizadas como reforço para os nanocompósitos. As argilas são partículas muito utilizadas para a obtenção de nanocompósitos, principalmente os argilominerais filossilicatos [39]. Esses argilominerais são silicatos de alumínio, ferro e magnésio hidratados. As unidades básicas que constituem as estruturas cristalinas são tetraedros de sílica (SiO_4) e unidades octaédricas de hidróxidos de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Essas unidades formam folhas que podem se combinar em diferentes formas, formando camadas com estruturas do tipo 1:1 ou 2:1. A distância entre essas camadas é definida como distância interplanar ou espaçamento basal. Entre essas camadas podem ser encontrados cátions de cálcio, sódio, entre outros [40, 41]. Estes cátions podem ser trocados por cátions organofílicos. Quando essa troca é realizada o espaçamento entre as camadas de argila aumenta e pode ocorrer a modificação da superfície da argila aumentando a afinidade entre a matriz polimérica e a superfície da argila.

Nos nanocompósitos a fase matriz (polímero) e a fase reforço (argilas) podem apresentar diferentes estruturas. O tipo de estrutura depende da natureza dos materiais, como a matriz polimérica ou os cátions orgânicos presentes no interior das argilas. Se o polímero apresentar pouca afinidade com a argila as partículas terão tamanhos micrométricos, sendo estas partículas denominadas tactóides, e o material resultante será um compósito convencional. Os dois outros tipos de estruturas correspondem a nanocompósitos, pois a interação entre polímero e argila ocorre em escalas nanométricas. O tipo mais comum é a estrutura intercalada, em que as moléculas do polímero penetram entre as camadas das argilas, gerando uma estrutura bem ordenada de multicamadas nanométricas que se alternam entre camadas poliméricas e camadas inorgânicas. No outro caso, as lamelas de argila são esfoliadas ou delaminadas, ou seja, as camadas de argilas são completamente dispersas na matriz polimérica. A configuração esfoliada é de grande interesse, pois maximiza as interações entre polímero-argila, fazendo com que toda a superfície das camadas fique disponível para o polímero, ou seja, gera alterações bem significativas nas propriedades dos polímeros [42]. Porém é muito comum encontrar estruturas intercaladas e esfoliadas nos nanocompósitos [1]. As estruturas microcompósito, intercalada e esfoliada estão apresentadas na Figura 5.

Figura 5 - Estruturas de nanocompósitos com matriz polimérica.

O tipo de estrutura do nanocompósito está relacionado com a modificação da superfície da nanopartícula, porém fatores externos durante o processamento de obtenção do nanocompósito influenciam na estrutura final do material compósito. A estrutura do

nanocompósito com total esfoliação muitas vezes é possível após a intercalação do fundido com o cisalhamento conveniente. Yang et al. [43] reportaram um estudo sobre nanocompósitos e verificou que ao se estabelecer uma morfologia crítica durante o processamento no estado fundido, o tipo de dispersão torna-se estável. Dessa forma os parâmetros de cisalhamento não modificam o tipo de dispersão da nanopartícula na matriz polimérica.

Os nanocompósitos poliméricos podem ser obtidos basicamente de três formas: polimerização *in situ* [44], solução [45] e mistura no estado fundido (*melt blending*) [46]. Essas técnicas de obtenção podem ser combinadas entre si para obter um nanocompósito com dispersões bem homogêneas [1]. A técnica de polimerização *in situ* não é utilizada para a obtenção de nanocompósito de copolímero em bloco. No caso da polimerização *in situ* a presença de argila atuaria como impureza na sintetização do material polimérico. Sendo assim, geralmente são utilizadas as técnicas de mistura em solução ou mistura no estado fundido.

No método de preparação de nanocompósito por solução, o polímero é dissolvido em um solvente apropriado, que também é capaz de dispersar as nanopartículas. O aumento da entropia devido à dessorção das moléculas de solvente permite que as cadeias poliméricas se difundam entre as camadas da argila. Após a evaporação do solvente é obtido geralmente um nanocompósito intercalado. No caso dos copolímeros em bloco esse tipo de preparação pode ser utilizado para controlar a estrutura morfológica. Por exemplo, podem ser obtidos copolímeros com estrutura lamelar bem ordenada e com alinhamento preferencial. Ha [47] estudou a obtenção de copolímero tribloco do tipo SBS com estrutura lamelar e alinhada através da técnica de *roll-casting*. Nessa técnica a solução polimérica é comprimida entre dois cilindros em rotação (rotação controlada), como pode ser visto no esquema da Figura 6. Durante a evaporação do solvente ocorre a formação de um filme nos rolos, este filme formado apresenta estrutura lamelar e alinhada na direção de rolamento.

Figura 6 – Esquema do *roll-casting* apresentado por Thomas et al.[59]

Capítulo 2

No processo de obtenção de nanocompósitos através do estado fundido, o polímero termoplástico é mecanicamente misturado com a nanopartícula em elevadas temperaturas. Em condições termodinâmicas favoráveis e alto cisalhamento, as cadeias poliméricas espontaneamente intercalam entre as camadas individuais da argila. Em alguns casos pode ser possível a esfoliação das nanopartículas de argila, dependendo da afinidade entre o material polimérico e a nanopartícula. Este processo de obtenção de nanocompósitos é o mais viável industrialmente, pois os nanocompósitos de polímeros termoplásticos podem ser processados em altas escalas, como exemplo, o processamento via extrusão ou moldagem por injeção. Para nanocompósitos, nos quais existe uma alta afinidade química entre polímero e a argila, a esfoliação pode ocorrer com relativa facilidade [48]. No caso dos copolímeros em bloco, o processamento via extrusão e a presença de argila podem causar alinhamento dos domínios. O alinhamento dos domínios em escala nanométrica pode ocorrer na direção do fluxo de processamento, tornando estes materiais altamente anisotrópicos [49, 50].

Os nanocompósitos de copolímeros em bloco geralmente têm microestruturas complexas, compostas pelos domínios das fases do estado ordenado combinados com a fase dispersa de argila, que pode apresentar diversos graus de dispersão. Normalmente as nanopartículas de argila possuem maior afinidade por uma determinada fase do copolímero. Dessa forma, as partículas de argila tendem a permanecer em maior contato com os domínios formados por esse bloco. Em nosso grupo [51, 52] foi averiguado que no caso dos copolímeros em bloco do tipo SEBS as argilas podem ser encontradas nos cilindros da fase de PS, ou na matriz de PEB ao ser modificada com anidrido maleico. Esta característica pode induzir modificações na morfologia das fases ordenadas do copolímero, causadas justamente pelo contato com a superfície das partículas de argila [53]. Contudo, a presença da argila não modifica a estrutura morfológica da matriz polimérica. A incorporação da partícula de argila pode causar profundas mudanças nas propriedades mecânicas e reológicas dos copolímeros, principalmente em amostras que sofreram orientação preferencial induzida pelo processamento [54].

Como já dito, o diferencial da matriz polimérica de copolímero em bloco na obtenção dos nanocompósitos é a microestrutura com separação de fase e a resposta das interações com uma fase específica. Groenewold et al. [55] estudaram a interação entre as partículas de argila e a matriz polimérica de copolímero em bloco. Os autores reportaram que a intercalação pode ser facilitada com um tratamento das superfícies de argila. As partículas de argila podem ser encontradas na fase mais polar que constitui o copolímero em bloco. Também foi relatado que

Capítulo 2

pode ocorrer orientação das nanopartículas e da estrutura do copolímero durante o processamento, sendo as duas fases alinhadas paralelas entre si. Para a obtenção de dispersões consideráveis das nanopartículas é necessário uma energia de superfície de contato entre o domínio de maior afinidade e a superfície da argila, esta energia deve ser menor que a energia de interação da área da superfície das partículas.

Muitos trabalhos reportam estudos sobre as estruturas morfológicas (lamelar, cilíndrica, esférica, entre outras), o comportamento reológico, propriedades óptica e mecânica de nanocompósitos de copolímeros em bloco. Os artigos mostraram diferentes modos de obtenção desses nanocompósitos de copolímeros em bloco. Muitos nanocompósitos são processados por solução e os corpos de prova são obtidos por compressão causando alinhamento estrutural. Porém, o método de obtenção mais vantajoso industrialmente é a mistura no estado fundido.

Os materiais foram caracterizados por diferentes técnicas, tais como microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS), espalhamento de nêutrons à baixo ângulo (SANS) e difração de raios-X (XRD). A Tabela 1 apresenta os resultados de algumas dessas pesquisas, em que foram estudadas as influências da adição de nanopartículas na estrutura morfológica do copolímero.

Capítulo 2

Tabela 1 - Resumo de trabalhos realizados sobre nanocompósitos de copolímero em bloco.

<i>Ref.</i>	<i>Principais objetivos do estudo.</i>	<i>Principais materiais</i>	<i>Obtenção das amostras</i>	<i>Técnicas de caracterização</i>	<i>Principais resultados e conclusões.</i>
[56] Polymer International (2008). “Preparation and properties of styrene–ethylene–butylene–styrene block copolymer/clay nanocomposites: I. Effect of clay content and compatibilizer types”.	Estudo da influência da incorporação de argila na matriz SEBS compatibilizada com SEBS-MA e PP-MA avaliando as propriedades mecânicas, dinâmicas, térmicas e reológicas.	<p><i>Polímeros:</i></p> <p>SEBS (Kraton G1652) $M_n = 58300$ g/mol;</p> <p>SEBS-g-MA (Kraton FG1901) $M_n = 66700$ g/mol, grafetizado com 2% de anidrido maléico);</p> <p>PP-MA (Fusabond, MD 613-5) $M_n = 9100$ g/mol, grafetizado com 0,55% de anidrido).</p> <p><i>Nanocarga:</i></p> <p>Montmorilonita Cloisite 20A.</p>	As misturas poliméricas e nanocompósitos foram obtidos em um misturador à 180°C:	<p>Difração de Raio-X (XRD);</p> <p>Análise mecânica-dinâmica (DMA);</p> <p><i>Propriedades mecânicas e reológicas:</i></p> <p>Ensaio de tração;</p> <p>Medidas reológicas foram utilizadas para determinar a viscosidade de cisalhamento.</p>	<p>➤ Os nanocompósitos com a matriz SEBS apresentaram estruturas intercaladas com dispersão homogênea, principalmente para baixas concentrações de argila.</p> <p>➤ A adição de compatibilizante PP-MA não favoreceu o aumento do espaçamento interlamelar, devido a diferença estrutural entre os polímeros SEBS e o PP-MA.</p> <p>➤ O compatibilizante SEBS-MA favoreceu a dispersão de argila, devido a presença de anidrido maléico na fase PEB.</p> <p>➤ As temperaturas de transição vítrea (T_g) dos materiais em estudo foram pouco modificadas com a presença da argila e dos compatibilizantes.</p> <p>➤ A incorporação de argila melhorou a estabilidade térmica do copolímero em bloco (SEBS), aumentando a temperatura de degradação.</p> <p>➤ O nanocompósito compatibilizado com PP-MA apresentou maior aumento do módulo de elasticidade, em torno de 90% comparado ao SEBS/20A.</p> <p>➤ Os nanocompósitos com maior teor de argila apresentaram comportamento mecânico mais rígido.</p> <p>➤ Foi constatado um aumento na viscosidade com o aumento do teor de argila para o nanocompósito SEBS/20A.</p> <p>➤ O material compatibilizado com PP-MA teve uma viscosidade menor se comparada aos outros materiais em todas as taxas de cisalhamento, com adição de argila praticamente não modificou.</p> <p>➤ No caso da mistura contendo o SEBS-MA a viscosidade foi maior, indicando uma dificuldade na movimentação das cadeias promovida pela esfoliação da argila.</p>
[57] European Polymer Journal xxx (2008). “Preparation, structure, and properties of	Estudo da resistência a tração, resistência ao rasgamento e força de corte dos nanocompósitos	<p><i>Polímeros:</i></p> <p>SEBS (Kraton G1652) $M_n = 58300$ g/mol;</p> <p>SEBS-g-MA (Kraton FG1901)</p>	As composições foram apresentadas acima em trabalho anterior [56]. (Vide acima)	<p>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET);</p> <p><i>Propriedades mecânicas:</i></p>	<p>➤ As dispersões das nanocargas na matriz polimérica (SEBS) e nas blendas (SEBS+PP-MA e SEBS+SEBS-MA) foram descritas em trabalho anterior [56]. (vide acima)</p> <p>➤ A incorporação de argila apresentou um aumento da resistência à tração da matriz polimérica independentemente do tipo de compatibilizante.</p> <p>➤ À medida que o teor do compatibilizante SEBS-MA aumenta a resistência à tração dos nanocompósitos diminuiu, efeito inverso ocorre para o PP-MA.</p>

Capítulo 2

styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer/clay nanocomposites: Part II fracture behaviors”	do tipo SEBS/argila com diferentes compatibilizantes.	$M_n = 66700$ g/mol, grafítico com 2% de anidrido maléico; PP-MA (Fusabond, MD 613-5) $M_n = 9100$ g/mol, grafítico com 0,55% de anidrido). <i>Nanocarga:</i> Montmorilonita Cloisite 20A.	Os corpos de prova foram obtidos através da moldagem por compressão, induzindo um alto grau anisotrópico das cadeias moleculares e das nanopartículas.	Ensaio de tração: Foram obtidos valores da densidade de energia a partir da área da curva tensão-deformação, para obter informações sobre a resistência ao rasgo.	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Os resultados sugerem que as propriedades mecânicas dos nanocompósitos têm um melhor desempenho, devido a interação interfacial entre polímero e nanopartícula. ➤ Assim como, os fatores morfológicos (distribuição da argila, o número de plaquetas por partículas, o grau de esfoliação). ➤ A resistência ao rasgamento apresentou um comportamento de “stick-slip”, este efeito está relacionado com a orientação da estrutura e a resistência da deformação das nanopartículas. ➤ A resistência ao rasgamento depende da energia armazenada no alongamento durante a tração. ➤ O material compatibilizado com PP-MA tem maior dissipação de energia, este efeito está relacionado com a natureza cristalina do compatibilizante. ➤ Essa dissipação de energia está relacionada com as fissuras, deslocamento de carga, que proporciona alta resistência dos materiais. ➤ Com a densidade de energia é possível relacionar a resistência à tração com a resistência ao rasgamento. ➤ A densidade de energia para o material compatibilizado com o PP-MA é maior comparado ao SEBS-MA e aumenta com o aumento do teor de compatibilizante e de nanopartículas.
[58] Journal Of Chemical Physics (2001). “Effect of silicate layer anisotropy on cylindrical and spherical microdomain ordering in block copolymer nanocomposite”.	Estudo dos efeitos causados pela adição de diferentes tipos de argila avaliando temperatura de transição de ordem-ordem, o alinhamento e o desalinhamento dos cilindros.	<i>Polímero:</i> Copolímero tribloco SEBS e o copolímero dibloco SEBS (G1657). <i>Nanocarga:</i> As argilas utilizadas foram: Laponita (2C18L) modificada com o amônio dimetil-diocetadecilo; Montmorilonita (2C18M) modificada com o amônio dimetil-diocetadecilo;	Os nanocompósitos foram obtidos através da mistura no estado fundido.	Difração de Raio-X (XRD); Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET); Espalhamento de Nêutrons a baixos ângulos (SANS); Medidas Viscoelásticas no estado fundido.	<ul style="list-style-type: none"> ➤ No copolímero em bloco SEBS a temperatura de transição ordem-desordem (T_{ODT}) é em torno de 220°C. ➤ A temperatura de transição de ordem-ordem (T_{OOT}) é aproximadamente 150°C. A transição morfológica ocorre da estrutura cilíndrica para esférica. ➤ Os cilindros podem ser alinhados com o alta deformação em fluxo de cisalhamento, o alinhamento dos cilindros foi na direção do fluxo de cisalhamento. ➤ As temperaturas T_{OOT} e T_{ODT} não modifica com a incorporação de argila. ➤ A adição de argila não dificulta a formação da estrutura ordenada do copolímero em bloco. <p><i>Nanocompósitos com Laponita (2C18L)</i></p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ A estrutura do nanocompósito foi parcialmente esfoliada, no caso de concentrações maiores 1% ocorre a presença de algumas estruturas intercaladas. ➤ O tempo de transformação de fase desse compósito foi bem próximo ao material puro. ➤ A estrutura da matriz polimérica pode ser alinhada e a presença da argila não afeta o alinhamento e a transformação estrutural. <p><i>Nanocompósitos com Montmorilonita (2C18M)</i></p>

Capítulo 2

		Fluorectita (C18F) modificada com o amônio dimetil-dioctadecilo. Concentrações das nanocargas 1% em peso.			<ul style="list-style-type: none"> ➤ A estrutura do nanocompósito com a argila montmorilonita foi semelhante ao apresentado pela argila laponita. ➤ A transformação de fase ocorre em tempos muito menores comparados com o material puro, este efeito pode ser devido a uma nucleação heterogênea induzida pelas camadas de silicato. ➤ O tamanho do agente de nucleação (nanopartícula) é essencial para determinar a capacidade de nucleação da ordenação dos microdomínios da estrutura. <p><i>Nanocompósitos com Fluorectita (C18F)</i></p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Este nanocompósito apresentou uma estrutura intercalada. ➤ A transformação de fase ocorre em tempos muito menores comparados com o material puro.
[59] Macromolecules (2005). “An Orientationally Ordered Hierarchical Exfoliated Clay-Block Copolymer Nanocomposite”.	Estudo da estrutura de nanocompósitos de copolímeros em bloco do tipo SBS.	<p><i>Polímero:</i> Copolímero tribloco comercial SBS (Vector 4461-D). Com 45% de fase PS e estrutura lamelar.</p> <p><i>Nanocarga:</i> Argila natural montmorilonita sódica modificada quimicamente.</p> <p>FC (<i>from-clay</i>): Argilas modificadas através do enxerto.</p> <p>TC (<i>to-clay</i>): Amostras modificadas através da reação de troca catiônica ("grafitizadas").</p>	<p>Inicialmente a superfície da argila foi enxertada com cadeias de PS, em seguida foi misturado ao copolímero em bloco SBS.</p> <p>Os nanocompósitos foram obtidos por solução. Utilizou-se como solvente o THF. 2 % de argila adicionada na matriz polimérica. O alinhamento estrutural foi obtida através do <i>roll-casting</i>.</p>	<p>Análise Termogravimétrica (TGA); Difração de Raio-X (XRD); Espalhamento de Raios-X a baixo ângulo (SAXS); Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET);</p>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ O copolímero apresentou estrutura morfológica lamelar e alinhada na direção perpendicular a normal do rolo (<i>roll-casting</i>) (referência Figura 6). <p>[59]</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ <i>Amostras TC:</i> Os nanocompósitos têm estrutura altamente esfoliada após o processamento <i>roll-casting</i>. A estrutura lamelar do copolímero e as placas de argila estão orientados paralelos entre si. <p>[59]</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ <i>Amostras FC:</i> A morfologia do nanocompósito e orientação estrutural foi semelhante aos nanocompósitos TC. ➤ A obtenção de nanocompósitos de copolímero em bloco com a argila totalmente esfoliada foi possível, pois o polímero enxertado à superfície da argila tem um peso molecular suficientemente pequeno. Nesse caso as camadas de argila são estabilizada durante o processo <i>roll-casting</i>. ➤ O estado enérgico favoreceu a orientação das camadas de silicato nos nanocompósitos. ➤ No início do processo (<i>roll-casting</i>) o fluxo orienta as camada de argila instavelmente, porém as cadeias de PS enxertadas estabilizam a orientação das folhas de argila. Dessa forma, o material final tem estrutura com alinhamento estável. ➤ Após a evaporação do solvente a estrutura do copolímero em bloco sofre separação de microfases e as lamelas de PS da estrutura do copolímero é nucleada em torno das numerosas folhas de argila funcionalizadas com o poliestireno.

De forma geral, as estruturas dos nanocompósitos de copolímeros em bloco estirênicos apresentam formação da estrutura morfológica bem ordenada. Essas morfologias podem sofrer alterações com diversos parâmetros, tais como a temperatura, fração em volume dos blocos, cisalhamento, estrutura química do copolímero em bloco, e entre outros fatores. Os copolímeros em bloco estirênicos possuem boa afinidade com argila e a presença de anidrido maleico aumenta essa interação. Muitas vantagens estão envolvidas com a incorporação de argila nos copolímeros, tais como, uma estabilidade térmica maior, modificação das propriedades mecânicas, reológicas, dielétricas, térmicas e ópticas.

2.4 – Comportamento reológico em fluxo de cisalhamento de copolímeros em bloco.

O comportamento viscoelástico é característico dos materiais poliméricos no estado fundido, este comportamento apresenta tanto naturezas viscosas como elásticas. A viscoelasticidade do polímero pode ser medida em dois regimes: viscoelasticidade linear e viscoelasticidade não linear. O regime de viscoelasticidade linear corresponde a uma situação em que a deformação aplicada é pequena e lenta, ou seja, o sistema é levemente perturbado e as moléculas deixam seu estado de equilíbrio momentaneamente. O regime de viscoelasticidade não linear corresponde em uma situação em que a deformação aplicada é grande e rápida. Esse regime pode ser encontrado em situações de processamentos com alta deformação de cisalhamento, como exemplo, o processo via extrusão. As análises no regime de viscoelasticidade linear proporcionam informações características dos copolímeros em bloco, tais como temperatura de transição ordem-ordem (T_{OOT}) e transição ordem-desordem (T_{ODT}), entre outras características [60, 61, 62].

O ensaio mais utilizado para avaliar o comportamento reológico de polímeros no regime de viscoelasticidade linear é o ensaio de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (SAOS). Nesse ensaio a amostra é submetida a uma deformação senoidal e avalia-se a tensão resultante ou vice-versa. Na maioria dos casos as amostras têm a geometria discoidal, pois os ensaios podem ser realizados em reômetro rotacional. No caso de deformação controlada a

Capítulo 2

amostra sofre uma deformação senoidal, como descrito na equação 1. Alternativamente, o material pode ser submetido a tensão senoidal e a deformação resultante ser avaliada [63].

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad \text{Eq. 1}$$

Neste caso γ_0 representa a amplitude de deformação de cisalhamento aplicada, ω é a frequência de cisalhamento e t é o tempo. Quando se trabalha na região de viscoelasticidade linear a tensão gerada no material é dada pela equação 2:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad \text{Eq. 2}$$

Em que $\sigma(t)$ representa a tensão de cisalhamento em função do tempo, σ_0 é a amplitude da tensão de cisalhamento e δ é o ângulo de fase. Nestes ensaios o comportamento reológico dos polímeros pode ser descrito por dois módulos dinâmicos, sendo um o módulo de armazenamento (G'), que está relacionado com o comportamento elástico do polímero e pode ser descrito pela equação 3.

$$G'(\omega) = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0}\right) \cos(\delta) \quad \text{Eq. 3}$$

O outro parâmetro que pode ser obtido é o módulo de perda (G''), este parâmetro está relacionado com o comportamento viscoso, e pode ser definido como a tensão defasada de 90° da deformação, e pode ser descrito pela equação 4.

$$G''(\omega) = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0}\right) \sin(\delta) \quad \text{Eq. 4}$$

O comportamento da viscoelasticidade no regime linear se caracteriza pela independência dos módulos de armazenamento (G') e perda (G'') com relação à tensão ou deformação de cisalhamento aplicada ao polímero durante ao ensaio de cisalhamento oscilatório. Nessa região os valores de G' e G'' em função de uma deformação (ou tensão) são praticamente constantes para altas e baixas frequências. Dessa forma, é possível obter a viscosidade complexa $|\eta^*|$ definido pela equação 5.

$$|\eta^*| = \frac{\sqrt{(G')^2 + (G'')^2}}{\omega} \quad \text{Eq. 5}$$

Os ensaios reológicos em fluxo de cisalhamento podem ser utilizados como ferramenta para identificar o tipo de morfologia que um copolímero em bloco possui. A Figura 7 mostra o comportamento reológico de copolímeros em bloco com diferentes morfologias, esses materiais foram testados em ensaios de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (SAOS) [64]. Os ensaios reológicos realizados para o sistemas de copolímero em bloco são fortemente influenciados pelas possíveis estruturas, em particular, em escalas de longos tempos.

Figura 7 - Comportamento reológico de diferentes estruturas dos copolímeros em bloco [65].

Os copolímeros em bloco no estado fundido exibem uma relaxação não terminal em tempo escalar maior do que o tempo de relaxação de cada cadeia individual. Portanto, os parâmetros de cisalhamento (no regime de viscoelasticidade linear) à baixas frequências reflete o comportamento da microestrutura a uma dada temperatura. Na Figura 7 pode ser visto que,

Capítulo 2

em baixa frequência todos os copolímeros com as diferentes estruturas têm o comportamento reológico muito dependente da frequência, exceto o copolímero com estrutura cúbica de corpo centrado, este material comporta-se como um sólido. Estes efeitos estão relacionados com o estado de ordenação e a orientação da estrutura. O comportamento das diferentes fases pode variar. Essa variação está relacionada uma fase se comportar como um líquido em uma dada direção (ou em todas as direções), e a outra fase se comporta como um sólido, como seria o caso do material desordenado. No caso das estruturas ordenadas, como as fases são imiscíveis, elas tendem a escoar no seu próprio domínio, como ocorre no caso do copolímero de estrutura cilíndrica apenas na direção de orientação dos cilindros o comportamento será de um líquido [66, 67].

Os estudos realizados sobre as diferentes estruturas que os copolímeros mostram a que a morfologia e os arranjos ordenados dos microdomínios podem apresentar ordenação de longo alcance. A Tabela 2 apresenta um resumo de trabalhos realizados sobre o comportamento reológico de copolímeros em bloco em fluxo de cisalhamento. São apresentados trabalhos que avaliam o comportamento no regime de viscoelasticidade linear e não linear. No caso do comportamento no regime de viscoelasticidade não linear foram realizados ensaios reológicos em fluxo de cisalhamento oscilatório em grandes deformações (LAOS). Nesses ensaios com alta deformação os domínios dos copolímeros podem ser orientados na direção do fluxo de cisalhamento e diferentes efeitos são observados.

Capítulo 2

Tabela 2 - Resumo de trabalhos realizados sobre comportamento reológico em fluxo de cisalhamento de copolímero em bloco.

<i>Ref.</i>	<i>Principais objetivos do estudo.</i>	<i>Principais materiais</i>	<i>Técnicas de caracterização</i>	<i>Principais resultados e conclusões.</i>
[68] Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics (1997). “Structure and Viscoelasticity of Matched Asymmetric Diblock and Triblock Copolymers in the Cylinder and Sphere Microstructures”.	Estudo do comportamento reológico de misturas de copolímeros dibloco (PS-PI) e tribloco (PS-PI-PS).	<p><i>Polímeros:</i></p> <p>Copolímero tribloco estireno-<i>b</i>-isopreno-<i>b</i>-estireno (SIS): M_w (PS) = 10.000 g/mol M_w (PI) = 50.000 g/mol</p> <p>Copolímero dibloco estireno-<i>b</i>-isopreno (SI): M_w (PS) = 10.000 g/mol M_w (PI) = 100.000 g/mol</p>	<p>Espalhamento de Raio-X a Baixo Ângulo (SAXS);</p> <p>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET);</p> <p><i>Medidas Reológicas:</i></p> <p>Reômetro Analisador de Sólidos (<i>RSA II</i>);</p> <p>Geometria de placas paralelas;</p> <p>Cisalhamento oscilatório;</p> <p>Temperaturas de ensaio 50-240 °C;</p>	<p>➤ O copolímero tribloco apresentou temperaturas OOT e ODT maiores se comparadas ao copolímero dibloco, isso pode ser relacionado a uma menor mobilidade dos blocos nas extremidades.</p> <p>➤ Os copolímeros alinhados em alto cisalhamento no reômetro rotacional apresentaram estrutura morfológica cilíndrica.</p> <p>➤ Após o alinhamento foram conduzidos ensaios reológicos em três distintas direções: Paralelo, perpendicular e aleatório (amostras sem alinhamento preferencial).</p> <div data-bbox="1429 715 2004 925"> </div> <p>➤ Os valores de G' à baixa frequência dependem da direção de orientação dos cilindros.</p> <p>➤ Na direção perpendicular o valor de G' foi duas vezes maior se comparado ao valor de G' das amostras ensaiadas na direção aleatória.</p> <p>➤ Na direção paralela o valor de G' está a uma ordem de grandeza menor se comparada à direção aleatória: ($G'_{ } < G'_A < G'_{\perp}$).</p> <p>➤ As diferenças dos valores de G' para as diferentes direções de ensaios, podem ser associadas ao movimento relativo dos cilindros (blocos PS) que transfere uma tensão para o bloco PI.</p>

Capítulo 2

				<p>➤ Por exemplo, nos ensaios realizados na direção paralela as cadeias da fase de PS podem mover dentro do eixo do cilindro para pode relaxar. Contudo, os blocos de PI estão bem emaranhados tendo um tempo de relaxamento maior.</p>
<p>[69] Macromolecules (2002). “Stress Relaxation in Transient Networks of Symmetric Triblock Styrene-Isoprene-Styrene Copolymer”.</p>	<p>Estudo do comportamento viscoelástico de copolímero em bloco do tipo SIS no estado fundido.</p>	<p><i>Polímeros:</i> Copolímero tribloco SIS, fornecido pela Aldrich Chemical Corp. SIS-14 $M_w = 245.000 \text{ g/mol}$ $T_g(\text{PI}) = -50 \text{ }^\circ\text{C}$ $T_g(\text{PS}) = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ SIS-17 17 % de blocos de PS $M_w = 160.000 \text{ g/mol}$ $T_g(\text{PI}) = -55 \text{ }^\circ\text{C}$ $T_g(\text{PS}) = 72 \text{ }^\circ\text{C}$</p>	<p>Calorimetria diferencial de varredura (DSC) – para caracterizar as transformações de fase; Ensaios de relaxamento de tensão;</p>	<p>➤ As T_g's dos copolímeros em bloco são menores se comparadas aos respectivos homopolímeros, isso pode estar relacionado com o tamanho da separação de fase. ➤ A separação de fase cria uma barreira de energia, e este efeito impede que os segmentos da cadeia de PS se movimentem criando uma reticulação eficaz na fase PI. ➤ Em temperaturas mais elevadas a barreira de energia torna-se fraca e insuficiente para resistir à forças elásticas. ➤ Abaixo da T_g da fase PS o relaxamento das cadeias tem grande dependência com o tempo. ➤ Essa dependência pode ser criadas pelas cadeias de PS, neste caso essa fase é puxada para fora das micelas.</p>
<p>[70] Macromolecules (2008). “Steady Shear Flow Alignment and Rheology of Lamellae-Forming ABC Triblock Copolymer Solutions: Orientation, Defects, and Disorder”.</p>	<p>Estudo do alinhamento da estrutura lamelar de copolímeros do tipo ABC obtidas por solução.</p>	<p><i>Polímeros:</i> Copolímero tribloco poli(estireno-<i>b</i>-butadieno-<i>b</i>-metacrilato de metila) SBM - polimerização aniônica de Arkema. $S_{11}B_{19}M_{70}$ $M_w = 216.450 \text{ g/mol}$. $S_{24}B_{21}M_{55}$ $M_w = 148.625 \text{ g/mol}$.</p>	<p>Espalhamento de Raio-X a Baixo Ângulo (SAXS); <i>Medidas reológicas:</i> Reômetro Haake RS150; Geometria de cone-placa;</p>	<p>➤ A concentração de solvente interferiu na formação da estrutura morfológica. ➤ A estrutura morfológica formada foi lamelar para baixas concentrações de solvente, para concentrações maiores a morfologia tende ao estado desordenado. ➤ O copolímero $S_{11}B_{19}M_{70}$/tolueno tem comprimento lamelar muito menor se comparado à amostra $S_{24}B_{21}M_{55}$/tolueno, embora o grau de polimerização do copolímero $S_{11}B_{19}M_{70}$ seja maior se comparado ao $S_{24}B_{21}M_{55}$. ➤ A estrutura foi orientada na direção perpendicular e tangencial à direção do fluxo de cisalhamento, esta direção de alinhamento é estável, porém pode se tornar paralela a direção do fluxo. ➤ A orientação paralela é favorável, pois as lamelas podem deslizar em relação umas às outras, reduzindo assim as distorções de conformação das cadeias. ➤ O grau de alinhamento (independente da direção de orientação) é afetado pela presença de defeitos.</p>

Capítulo 2

				<ul style="list-style-type: none"> ➤ Na orientação perpendicular o alinhamento exibiu uma distribuição angular no sentido da vorticidade, isso pode ser entendido por uma instabilidade da ondulação induzida pelo cisalhamento das lamelas ou a persistência de uma estrutura com defeitos nos multigrãos específicos. ➤ No caso da orientação paralela as lamelas são igualmente ondular, porém estão ao longo da direção da vorticidade. ➤ De qualquer forma, foi visto que coexiste uma quantidade significativa de lamelas orientadas perpendicularmente, porém o alinhamento paralelo é dominante. ➤ O aumento da taxa de cisalhamento não melhora a qualidade da orientação paralela, porém provoca uma desordem induzida pelo cisalhamento.
[71] European Polymer Journal (2008), “Novel rheological features of molten SEBS copolymers: Mechanical relaxation at low frequencies and flow split”.	Estudo do comportamento reológico de copolímeros em bloco do tipo SEBS.	<p><i>Polímeros:</i></p> <p>Copolímero tribloco SEBS sintetizada pela Repsol-YPF.</p> <p>SEBS-1 $M_w = 75.000 \text{ g/mol}$ $M_w/M_n = 1,2$ $f_{PS} = 0,3$</p> <p>SEBS-2 $M_w = 55.000 \text{ g/mol}$ $M_w/M_n = 1,2$ $f_{PS} = 0,3$</p>	<p>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET);</p> <p><i>Medidas reológicas:</i></p> <p>Reômetro ARG2;</p> <p>Geometria de placas paralelas;</p> <p>Ensaio de varredura de tempo;</p> <p>Ensaio de varredura de frequência;</p>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Os copolímeros apresentaram estrutura morfológica hexagonal cilíndrica. ➤ Os resultados de $\tan\delta$ apresentaram algumas transições, essas transições representam o efeito da dificuldade de mobilidade das cadeias de um dos microdomínios. ➤ Nesse caso a restrição do movimento das cadeias (gerada pelo bloco central - PEB) foi atribuída a dois fatores: O emaranhamento das cadeias e as cadeias do bloco central que comportam se como pontes interligando os blocos terminais de PS. Porém o efeito do bloqueio dos blocos de PS pelos blocos PEB tem um tempo característico no processo de relaxação. ➤ Em temperaturas acima de T_{ODT} (no estado desordenado) essas transições desaparecem, pois as cadeias são livres para se mover sem muitas dificuldades. ➤ Este é um comportamento bem semelhante aos homopolímeros. ➤ A estrutura pode ser alinhada quando submetida à alta deformação no fluxo de cisalhamento, porém nas bordas ocorre um rearranjo estrutural. ➤ Existe grande diferença do comportamento reológico das amostras não orientadas e a orientada pelo fluxo. Nas amostras não orientadas ocorre uma resposta imediata e dominante da fase elástica (PEB). Nas amostras orientadas os cilindros (fase rígida) alinhados estão dominam o comportamento reológico.

Em muitos trabalhos os principais objetivos de estudo são as temperaturas de transição ordem-ordem ou ordem-desordem. Essas transições estão relacionadas com o peso molecular, cristalinidade, interação entre os domínios e entre outros fatores. Com os ensaios reológicos é possível obter diversas informações sobre a dinâmica dos copolímeros em bloco.

2.5 – Comportamento reológico em fluxo elongacional de copolímeros em bloco.

Uma forma de estudar as propriedades reológicas no regime de viscoelasticidade não linear é submeter as amostras a ensaios em fluxos elongacionais. Esses ensaios são ideais para estudar amostras que possuem alinhamento preferencial, assim podem ser avaliados os efeitos anisotrópicos. Uma forma de realizar esses estudos pode ser através da utilização de uma geometria especial denominada Sentmanat Extensional Rheometer (SER), esta geometria pode ser acoplada aos reômetros rotacionais. A geometria SER consiste de dois cilindros posicionados a uma distância L que giram em direções contrárias com a mesma velocidade angular gerando uma deformação elongacional uniforme ao longo da amostra. O esquema da geometria SER pode ser visto na Figura 8.

Figura 8 - Geometria Sentmanat Elongacional Rheometer (SER) [72]

Capítulo 2

Durante o ensaio inicialmente é gerada uma força tangencial resultado da resistência de extensão do material. A viscosidade elongacional (η^{E+}) pode ser então calculada através da razão dessa força pela taxa de deformação, este cálculo é apresentado pela equação 6.

$$\eta_E^+(t) = \frac{T}{2R\epsilon\dot{A}(t)} \quad \text{Eq. 6}$$

T representa o torque medido pelo transdutor, R é o raio de cada tambor, $\dot{\epsilon}$ é a taxa de deformação e $A(t)$ é a área instantânea da seção transversal, e pode ser calculada como mostra a equação 7.

$$A(t) = A_0 \left(\frac{\rho_s}{\rho_M} \right)^{\frac{2}{3}} e^{(-\dot{\epsilon}t)} \quad \text{Eq. 7}$$

A_0 é a área transversal inicial da amostra medida à temperatura ambiente, ρ_s é a densidade da amostra na temperatura ambiente e ρ_M é a densidade da amostra na temperatura de ensaio.

He et al. [73] realizaram medidas reológicas em fluxo elongacional utilizando a geometria SER em várias taxas de deformação. Os resultados reológicos no fluxo elongacional foram comparados aos resultados obtidos em ensaios reológico em fluxo de cisalhamento constante. Os resultados reológico em fluxo elongacional foram apresentados em curvas da viscosidade elongacional em função do tempo para diferentes taxas de deformação, em que se obtém uma curva mestre. A curva mestre dos ensaios em fluxo elongacional é três vezes maior se comparada a viscosidade linear ($3\eta^+(t)$). A viscosidade linear foi obtida a partir de ensaios reológicos no fluxo de cisalhamento estacionário. Os resultados reológicos em fluxo elongacional corroboram igualmente com o comportamento viscoelástico linear, principalmente para baixas taxas de deformações. Os resultados de He et al validaram as medidas realizadas com a geometria SER.

Outros trabalhos foram reportados para validar a utilização de geometria SER, como Aho et al. [74] que estudaram as propriedades reológicas em fluxo elongacional do polietileno de baixa densidade (PEBD). As medidas reológicas em fluxo elongacional foram realizadas com geometria SER. Os efeitos do comportamento reológico em fluxo elongacional também foram calculados pelo método de Cogswell [75]. A sobreposição dos resultados obtidos pelo SER e os valores do método Cogswell foram excelentes, assim validando a utilização da

geometria SER para estudar as propriedades reológicas de materiais poliméricos em fluxos elongacionais.

Em alguns trabalhos foram apresentadas técnicas para estudar o comportamento reológico em fluxo elongacional. Alguns autores [76, 77, 78, 79] reportaram trabalhos em que foram realizados ensaios utilizando a técnica de reometria óptica em fluxo elongacional (*elongational flow opto-rheometry - EFOR*). Esta técnica permite monitorar simultaneamente a tensão de tração transitória e birrefringente em função do tempo. Os polímeros são ensaiados no estado fundidos com uma razão constante da deformação de Hencky. A viscosidade elongacional obtida é muito semelhante aos resultados obtidos com os ensaios reológicos realizados com a geometria SER. Todavia, uma das vantagens de se utilizar a geometria SER está na possibilidade de acoplá-la ao reômetro rotacional e a alta confiabilidade nos resultados obtidos.

Ian W. Hamley [80] realizou um estudo sobre o comportamento reológico de copolímeros em bloco com diferentes estruturas morfológicas orientadas. O alinhamento preferencial foi obtido pelos métodos de solução e no estado fundido. O comportamento reológico dos copolímeros depende do grau de alinhamento e do tipo de estrutura morfológica (lamelar, cilíndrica e esférica). A estrutura morfológica lamelar possui um estado ordenado de longo alcance e o alinhamento pode ser induzido facilmente por cisalhamento oscilatório em grandes amplitudes (LAOS). O alinhamento depende de diversos parâmetros, tais como, taxa de cisalhamento, frequências e da temperatura. Esses parâmetros podem influenciar na direção de orientação das lamelas [81, 82, 83]. A estrutura lamelar também pode ser alinhada através do fluxo elongacional, as lamelas podem ser orientadas ao longo da direção de estiramento.

A estrutura morfológica cilíndrica com empacotamento hexagonal foi a primeira estrutura a ser orientada através do fluxo de cisalhamento, como exemplo, o processamento via extrusão, em que ocorre o alinhamento macroscópico dos microdomínios cilíndricos [84]. Em nosso grupo foi realizado um trabalho [85] que descreve o comportamento reológico em fluxo elongacional de copolímeros em bloco do tipo SEBS com estrutura hexagonal cilíndrica. O alinhamento da estrutura dos copolímeros foi obtido através do processamento no estado fundido via extrusão. As amostras foram submetidas a ensaios reológicos em duas direções (longitudinal – mesma direção do alinhamento dos cilindros de PS; transversal – à 90° da direção de orientação dos cilindros). Na direção longitudinal a estrutura morfológica praticamente não sofre alteração durante o fluxo. Já na direção transversal ocorre reorientação

dos cilindros, ou seja, os cilindros tendem a girar na direção de estiramento. Este efeito é bem visível na viscosidade elongacional quando submetidos à baixas taxas de deformação. O comportamento reológico nesse fluxo também foi avaliado com a incorporação de argila. As nanopartículas de argila também sofrem alinhamento na direção do fluxo de extrusão. Quando as amostras foram submetidas a testes na direção transversal, pode ser visto que a viscosidade elongacional foi maior se comparada ao copolímero puro. Neste caso as partículas também giram juntamente com os cilindros. Na parte 2.6 são reportados alguns trabalhos que estudaram o comportamento reológico de copolímeros em blocos contendo nanopartículas.

2.6 – Comportamento reológico de nanocompósitos de copolímero em bloco

Como foi apresentado anteriormente ao incorporar nanopartículas de argila em matrizes poliméricas as propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e reológicas são modificadas com baixa concentração da fase reforço. Nesta parte são apresentados os efeitos causados com a adição de nanopartículas nas propriedades reológicas. Compreender as propriedades reológicas de nanocompósitos poliméricos no estado fundido é fundamental para obter informações sobre a processabilidade e as estruturas desses materiais. Como já foi apresentado os nanocompósitos podem apresentar estruturas de microcompósito, intercalada e esfoliada. Dessa forma, o comportamento reológico é muito sensível ao tipo de estrutura nanométrica dos materiais nanocompósitos.

O comportamento reológico dos nanocompósitos com baixos teores de partículas de argila está relacionado com o tipo de estrutura (intercalada ou esfoliada) e a resposta do comportamento difere com relação à estrutura do nanocompósito [86, 87, 88]. Em particular, as energias de ativação são afetadas pela quantidade de nanopartículas incorporadas [89, 90, 91]. O comportamento viscoelástico dos nanocompósitos em cisalhamento oscilatório em baixas taxas de cisalhamento apresenta um limite de elasticidade finita se comparado ao cisalhamento estacionário. Este efeito pode estar relacionado com formação de uma estrutura de equilíbrio com alterações relativamente insignificantes na dinâmica do polímero e a capacidade do fluxo para alinhar as nanopartículas [92].

Capítulo 2

No fluxo elongacional os nanocompósitos têm comportamento dilatante (“extension thickening”), como ocorre para polímeros com ramificações de cadeias longas. As cadeias longas produzem, quando submetido ao fluxo elongacional, uma resistência adicional ao fluxo resultando em um aumento da viscosidade elongacional. No caso dos nanocompósitos, a dilatação se origina na interação entre os polímeros e nanopartículas, e consequentemente é mais significativa quando a dispersão das nanopartículas é alta.

Modelar o comportamento reológico é necessário para compreender os mecanismos das propriedades reológicas em fluxo elongacional, sendo característico das condições de processamento no estado fundido. Como dito anteriormente, o comportamento reológico está relacionado com as interações entre as nanopartículas e as moléculas de polímeros em escala nanométrica, assim a modelagem molecular é ideal para estudar os sistemas de nanocompósitos. Assim, Seong et al. [93] estudaram as aproximações cinéticas utilizado como ferramenta a simulação dinâmica Browniana. O objetivo do estudo foi modelar o comportamento reológico dos nanocompósitos poliméricos em fluxos de cisalhamento e elongacional. Este modelo é estudado a partir do modelos rastejante (*reptation model*), neste caso as moléculas se movimentam em uma única direção (não lateral). Para o estudo são consideradas cadeias completas, sendo ideal para explicar os efeitos das nanopartículas sobre a dinâmica da cadeia molecular do material polimérico nos nanocompósitos. Este modelo pode ser denominado como modelo de restrições de partículas. O modelo mostrou que a presença de nanopartículas podem dificultar a orientação da estrutura molecular do material polimérico durante o fluxo.

As pesquisas sobre o comportamento reológico de nanocompósitos de copolímero em bloco apresentam estudos sobre a termodinâmica da intercalação/esfoliação e efeitos da arquitetura dos blocos. O foco desses estudos é sobre a morfologia das fases, nesse caso os domínios apresentam dimensões nanométricas e são comparáveis ao tamanho das lamelas da argila. A Tabela 3 apresenta resumos de trabalhos realizados sobre o comportamento reológico de nanocompósitos de copolímero em bloco.

Capítulo 2

Tabela 3 - Resumo de trabalhos realizados sobre o comportamento reológico de nanocompósito de copolímero em bloco.

<i>Ref.</i>	<i>Principais objetivos do estudo.</i>	<i>Principais materiais</i>	<i>Obtenção das amostras</i>	<i>Técnicas de caracterização</i>	<i>Principais resultados</i>
[94] Polymer Engineering And Science (2004). “Morphology of EVA Based Nanocomposites Under Shear and Extensional Flow”.	Estudo das propriedades reológicas em fluxo de cisalhamento e elongacional do copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA) e nanocompósitos.	<i>Polímeros:</i> Copolímero poli(etileno-acetato de vinila) EVA: 9% de acetato de vinila. $M_w = 67.320$ g/mol $M_w/M_n = 4,6$ <i>Nanocarga:</i> Argila Montmorilonita Cloisite 15A	Os nanocompósitos foram obtidos no estado fundido, via extrusão. Por uma extrusora de dupla rosca. As concentrações de argila são: 2,5; 5 e 7,5 %.	Espalhamento de Raios-X em ângulo alto (WAXS); Microscopia Eletrônica Varredura Ambiental (ESEM); <i>Reologia em fluxo de cisalhamento:</i> O ensaios foram realizados em um Reômetro ARES, com geometria placa-placa. <i>Reologia elongacional:</i> Duas diferentes técnicas foram empregadas. 1 – Reômetro elongacional no estado fundido (RME). 2 – Rheotens:.	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Os nanocompósitos apresentaram estruturas predominantemente intercaladas. ➤ Também foram encontradas algumas camadas das nanopartículas individuais (esfoliada) e dispersão homogênea, aumentando assim a área de contato da matriz polimérica com a superfície da argila. ➤ O aumento do espaçamento basal diminui com o aumento da concentração de argila. ➤ Os valores do módulo de armazenamento (G') aumentaram com o aumento da concentração de argila em todas faixa de frequência. ➤ O aumento de G' pode ser atribuído à capacidade das partículas de armazenar energia elástica. ➤ A viscosidade complexa também aumentou com a concentração de argila, este efeito pode ser provocado pelo aumento das interações entre as camadas de silicato e cadeias da matriz polimérica. <i>Resultados RME:</i> <ul style="list-style-type: none"> ➤ As viscosidades elongacionais aumentam rapidamente para maiores tempos, neste caso pode ocorrer um endurecimento da estrutura. ➤ Para concentração de argila de 7,5% a viscosidade elongacional aumentou significativamente se comparado aos outros nanocompósitos. ➤ Nesse caso as partículas de argila alinham ortogonalmente em relação a direção do fluxo de extensão, o que resulta em um aumento das interações tridimensionais podendo ocorrer o rearranjo das partículas de argila formando a estrutura de “castelo de cartas”. <i>Resultados Rheotens:</i>

Capítulo 2

					<ul style="list-style-type: none"> ➤ A dispersão homogênea das partículas de argila na matriz polimérica gerou alta resistência no estado fundido. ➤ Essa resistência aumentou com o aumento de concentração de argila, além do aumento da capacidade de estiramento.
[95] Macromolecules (2003). “Nonlinear Viscoelastic Properties of Layered Silicate-Based Intercalated Nanocomposites”.	Estudo das propriedades reológicas em fluxo de cisalhamento no regime de viscoelasticidade não-lineares de nanocompósitos com matriz de copolímero dibloco (SI).	<p><i>Polímeros:</i> Copolímero dibloco poli (estireno-1,4 isopreno). $M_w = 17.700 \text{ g/mol}$ $M_w / M_n < 1,07$ $f_{PS} = 0,44$ $T_{ODT} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$</p> <p><i>Nanocarga:</i> Argila Montmorilonita</p>	Os nanocompósitos foram obtidos através da mistura por solução. O solvente utilizado foi o tolueno. As concentrações de argila são: 2,1; 3,5; 6,7 e 9,5 %.	<p>Difração de raios-X (XDR);</p> <p><i>Medidas reológicas:</i> O ensaios foram realizados em um Reômetro ARES, com geometria cone-placa.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Os nanocompósitos apresentam estrutura predominantemente intercalada com a presença de algumas tactóides. ➤ O tempo de relaxação da matriz polimérica aumentou com a incorporação de argila, isso pode ser relacionado com os efeitos hidrodinâmicos provocados pelas as camadas de silicato. ➤ A temperatura de transição ordem-desordem é inferior a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, os valores foram obtidos com base no peso molecular, composição do copolímero e as interações termodinâmicas entre os domínios de PS e PI. ➤ As placas de argila foram alinhadas em alta deformação no fluxo de cisalhamento, porém as fases do copolímero não alinham. ➤ O comportamento das propriedades reológicas no regime de viscoelasticidade não linear dos nanocompósitos são totalmente dependentes da natureza anisotrópica das placas de argila dispersas na matriz polimérica.
[96] Macromolecules (2004). “Effects of Triblock Copolymer Architecture and the Degree of Functionalization on the Organoclay Dispersion and	Estudo do comportamento reológico de nanocompósitos de copolímeros em bloco.	<p><i>Polímeros:</i> Copolímeros tribloco poli (estireno - 1,4 isopreno - estireno) SIS.</p> <p>Copolímeros em bloco hidroxilados (SI-OH-S).</p>	Os nanocompósitos foram obtidos através de mistura por solução. O solvente utilizado foi o THF, com concentração 90/10 (THF/H ₂ O): A concentração de argila foi: 5 %.	<p>Difração de raios-X (XDR);</p> <p>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET);</p> <p>Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR);</p> <p><i>Medidas Reológicas:</i> O ensaios foram realizados em um</p>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ O copolímero tribloco SIS (estireno-isopreno-estireno) e os nanocompósitos apresentaram estrutura lamelar e temperatura de transição ordem-desordem em torno de $188 \text{ }^\circ\text{C}$. ➤ Com a incorporação de ambas as argilas essa temperatura não modifica a T_{ODT}. ➤ Os nanocompósitos obtidos com a argila Cloisite 15A apresentaram estrutura predominantemente intercalada para ambas as matrizes poliméricas. ➤ Os nanocompósitos obtidos com a argila Cloisite 30B apresentaram aumento das lamelas de argila pouco significativa, indicando que a argila tem pouca ou nenhuma interação com ambas as matrizes.

Capítulo 2

Rheology of Nanocomposites”.		<i>Nanocarga:</i> Dois tipos de Argila Montmorilonita Cloisite 15A Cloisite 30B		Reômetro ARES, com geometria placa-placa.	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Os nanocompósitos de SIS apresentaram comportamento reológico muito similar ao copolímero puro. ➤ Os copolímeros hidroxilados (SI-OH-S) mostraram diminuição da temperatura de transição ordem-desordem para 178 °C, e a incorporação de argila não modificou a T_{ODT}. ➤ A hidroxilação causou efeitos no comportamento reológico, esses efeitos podem ser relacionados a uma interferência na separação de microfase. ➤ A incorporação de argila também não interferiu no comportamento reológico dos copolímeros hidroxilados.
[97] Macromolecules (2005). “Relationships between Structure and Rheology in Model Nanocomposites of Ethylene-Vinyl-Based Copolymers and Organoclays”.	Estudo do comportamento térmico e reológico de nanocompósitos com diferentes matrizes polimérica (EVA - Etileno Acetato de Vinila; EMA - Etileno-co-Metil Acrilato).	<i>Polímeros:</i> Copolímeros EVA - Etileno Acetato de Vinila; EMA - Etileno-co-Metil Acrilato. <i>Nanocarga:</i> Dois tipos de Argila Montmorilonita Cloisite 6A Cloisite 20A	Os nanocompósitos foram obtidos no estado fundido, em um misturador Brabender à 150°C. As concentrações de argila está em uma faixa de 2 a 10 %.	Análise Termogravimétrica (TGA); Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET); Espalhamento de Raio-X a Baixo Ângulo (SAXS); <i>Medidas Reológicas:</i> O ensaios foram realizados em um Reômetro RMS605, com geometria placa-placa.	<ul style="list-style-type: none"> ➤ O nanocompósito obtido com a argila Cloisite 6A apresentou estrutura predominantemente intercalada em ambas as matrizes (EVA e EMA). ➤ No caso dos nanocompósitos reforçados com a argila Cloisite 20A apresentaram estrutura intercalada, com um baixo grau de argilas esfoliadas. ➤ Em todos os casos algumas tactóides foram observadas. Contudo, a proporção efetiva de tactóides é menor se comparada as plaquetas individuais de argilas dispersas. ➤ As partículas de argila podem formar uma estrutura de rede 3D dentro da matriz polimérica. ➤ A estabilidade térmica do copolímero EVA foi modificada com a incorporação de argila. ➤ Foi visto uma redução da inflamabilidade, este efeito é atribuído a baixa permeabilidade dos gases promovido pela presença da argila. ➤ As cadeias poliméricas apresentaram modificação do tempo de relaxamento e apresentou comportamento reológico dos nanocompósitos pseudo-sólido.

2.7 – Comportamento mecânico de copolímeros em bloco.

O estudo das propriedades mecânicas é necessário para definir as principais aplicações dos materiais poliméricos. O comportamento mecânico é um reflexo da deformação do material ao qual é aplicada uma determinada força. Os principais fatores que devem ser levados em consideração para ensaios experimentais são a natureza da carga aplicada em um ambiente pré determinado. A natureza da carga aplicada pode ser do tipo tração, compressiva ou de cisalhamento, e a sua magnitude pode ser constante ao longo do tempo ou pode sofrer flutuações contínuas. A resposta mecânica dos materiais poliméricos é altamente influenciada pela estrutura morfológica, peso molecular, grau de cristalinidade, e entre outros fatores.

Informações sobre ensaios típicos de tração podem ser obtidas em livros básicos de ciência de materiais [98]. Os materiais elastoméricos possuem um comportamento diferente de polímeros amorfos ou semicristalinos. Esses materiais apresentam um comportamento elástico não linear e não sofrem deformação plástica. Devido às características peculiares dos copolímeros em bloco o comportamento da resistência à tração tem características próprias. Um fator importante é a presença de dois meros distintos imiscíveis, em que um mero forma uma fase rígida e outra fase borrachosa, esses materiais são conhecidos como elastômeros termoplásticos (TPE's). As duas fases criam respostas no comportamento mecânico principalmente se existe um determinado grau de anisotropia estrutural. Na literatura foram reportados alguns estudos sobre o comportamento mecânico de copolímeros em bloco.

Pakula et al. [99] estudaram as propriedades mecânicas de copolímeros em bloco (SBS) com estrutura hexagonal cilíndrica. As estruturas do copolímero foram alinhadas e o comportamento mecânico desse material foi comparado ao copolímero com estrutura sem alinhamento preferencial. O comportamento mecânico da estrutura alinhada foi avaliado em três direções com relação a orientação dos cilindros: paralelo, perpendicular e a 45 °. As curvas tensão - deformação obtidas nesse trabalho estão apresentadas na Figura 9. O comportamento mecânico dos copolímeros isotrópicos foi similar ao comportamento do copolímero ensaiado à direção de 45 ° (curva 2 – Figura 9). O estiramento resultou em uma reorientação homogênea dos cilindros de PS, através do esforço gerado pela fase PB. O comportamento mecânico dos ensaios realizados na direção paralela (curva 1 – Figura 9) apresentou do ponto de escoamento, limite de resistência e alongamento à ruptura maiores se comparados às outras direções. Neste caso as tensões são transmitidas ao longo da fase de maior módulo de elasticidade (fase de PS),

e o esforço requerido para deformação plástica foi atingido em pequenas deformações. Na direção perpendicular (curva 3 – Figura 9) os dois domínios estão ligados em série. O alongamento em baixas deformações é controlado principalmente pela fase borrachosa (PB). De forma geral, nos três casos (45°, paralelo e perpendicular) foi visto que os cilindros sofreram reorientação. Contudo, antes de sua reorientação os cilindros são fragmentados. O ponto de fragmentação dos cilindros varia de acordo com a orientação estrutural. A explicação para esse comportamento, com relação à estrutura final está ligada com dois fatores: i) o comportamento mecânico individual de cada domínio (PS rígido e PB borracha); ii) o domínio PB atua como ponte ligando os domínios PS, e em altas deformações o domínio PB transmite a maior parte das forças mecânicas entre os domínios de PS vizinhos.

Figura 9 – Curva de tensão-deformação em três direções de ensaio apresentada por Pakula et al. [99]: 1 – direção paralela; 2 – direção à 45°; 3 – direção perpendicular.

Capítulo 2

Honeker et al. [100,101] apresentaram dois estudos sobre a evolução morfológica de copolímeros em bloco (SIS) com estrutura morfológica hexagonal cilíndrica, quando ensaiados mecanicamente. Os ensaios foram realizados em duas direções: paralela e perpendicular com relação à direção de orientação dos domínios. As morfologias foram avaliadas em três regimes de deformação: baixa deformação, regime de transição e de grande deformação. Na baixa deformação, quando o ensaio ocorre na direção paralela, a seção transversal dos cilindros de PS não se modificou durante o alongamento. Contudo, ocorreu distorção do empacotamento hexagonal e o espaçamento entre os cilindros diminuiu. Na direção perpendicular à medida que a amostra sofre deformação os cilindros se separam. Neste caso, a fase de PI liga os cilindros de PS e se contrai em uma tentativa de preservar o volume. No regime de transição os cilindros foram distorcidos e à medida que a tensão de estiramento aumenta os cilindros PS sofrem fragmentação. Nesse caso surgem regiões nas quais os cilindros são desalinhadas. No caso do regime de grande deformação ocorreu rotação dos cilindros na direção de estiramento independente da direção de ensaio.

Para avaliar o comportamento viscoelástico dos materiais poliméricos no estado sólido podem ser conduzidos ensaios de histerese. Este tipo de ensaio consiste em submeter um material a uma tensão crescente até o alongamento de deformações permanentes, obtendo-se uma curva ascendente. Com remoção da tensão o material retorna ao comprimento inicial, obtendo-se uma outra curva descendente. A diferença entre as duas curvas é denominada de histerese, ou seja, esse comportamento mede a “memória” do material no estado inicial. No caso dos materiais poliméricos a histerese é uma consequência do comportamento viscoelástico. Poucos trabalhos foram realizados para avaliar este comportamento em polímeros termoplásticos elastoméricos e com incorporação de nanocargas.

Mamodia et al. [102] estudaram as respostas elásticas de diferentes estruturas de copolímero em bloco do tipo SEBS. Neste trabalho o tamanho dos domínios foi variado através de tratamentos térmicos. A estrutura morfológica dos copolímeros foi hexagonal cilíndrica sem alinhamento preferencial. Com os ensaios de histerese foi visto uma diferença entre a curva de aplicação de tensão e a curva de remoção controlada da tensão, estas diferenças estão relacionadas com o efeito Mullins. O efeito Mullins refere-se à dissipação de energia mecânica das ligações cruzadas da borracha, devido aos processos de relaxação ou às alterações estruturais irreversíveis tornando o material mais “flexível” após a deformação [103, 104]. A fase borrachosa (PEB) apresentou uma resposta no comportamento mecânico, portanto a

histerese pode depender da mudança estrutural relativa da fase borrachosa causada pelo dobramento dessa fase e o rompimento dos cilindros.

O comportamento mecânico de nanocompósito de copolímeros em bloco com estrutura alinhada foi pouco investigado. Ha et al. [105] estudaram os efeitos de histerese (ciclos) de nanocompósitos de copolímero em bloco (SIS – estireno/isopreno/estireno) com estrutura morfológica lamelar com alinhamento preferencial. Os nanocompósitos apresentaram estrutura predominantemente intercalada com a presença de algumas tactóides bem dispersas. A microestrutura do nanocompósito se compõe de três camadas alternadas: fase borrachosa (formada pelos blocos de PEB), fase rígida (formada pelo bloco de PS) e as camadas de argila. As lamelas do copolímero e as partículas apresentaram alinhamento na mesma direção. Foram realizadas medidas de carregamento e descarregamento da tensão, para avaliar os efeitos de histerese. Os ensaios mecânicos foram realizados em três direções: Paralela (direção de ensaio igual a direção de alinhamento estrutural), perpendicular (direção de ensaio 90° a direção de orientação) e à 45° . Na direção paralela foi visto que no primeiro ciclo, as lamelas da fase de PS da estrutura do copolímero foram fragmentadas durante o estiramento. Após a remoção da carga aplicada o relaxamento das cadeias da fase borrachosa competem com as tensões criadas pelas lamelas de PS e as camadas de argila.

No caso dos ensaios realizados na direção perpendicular os resultados mostraram que durante o carregamento as lamelas da estrutura do copolímero e as camadas de argila reorientaram-se na direção de alongamento. O movimento das lamelas e das partículas causou defeitos na fase borrachosa em baixas tensões. Nesse caso deformações permanentes são geradas durante o carregamento.

No ensaio à 45° , durante a descarga os blocos de PI tendem a retornar para as orientações iniciais mais facilmente. Em uma tensão crítica ocorre a fragmentação total das lamelas do copolímero. Com a incorporação da argila a deformação de ruptura da fase PS diminui. Com a presença da argila existe a ocorrência de tensões localizadas em torno das argilas dispersas. Contudo, as partículas de argila dificultam a reorientação das lamelas do copolímero na direção de estiramento, porém ocorre o alinhamento na direção de ensaio. Após a descarga, mesmo os blocos PI tendem a retornar a orientação inicial, a argila permanece alinhada na direção de estiramento restringindo o relaxamento da fase borrachosa.

Análise dinâmico-mecânica (DMA):

A análise dinâmico-mecânica (DMA) [106] é muito utilizada para correlacionar as propriedades dinâmicas com a estrutura do material polimérico sob a influência da temperatura. Com essas análises podem ser obtidas diversas informações, tais como, o módulo de armazenamento (E'), de perda (E'') e coeficiente de amortecimento ($\tan\delta$) em uma varredura de temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea até temperaturas próximas do estado fundido. Dessa forma é possível esclarecer detalhes sobre a natureza viscoelástica do polímero. Num ensaio típico, o corpo de prova é posicionado de forma a permanecer esticado sem empregar uma tensão, como pode ser visto na Figura 10.

Figura 10 – Geometria modo de tração do equipamento de DMA [107].

O ensaio consiste em uma aplicação de deformação oscilatória. A deformação aplicada e a tensão resultante estão fora de fase, ou seja, ocorre um atraso de fase devido ao comportamento viscoelástico. A Tabela 4 apresenta alguns trabalhos que reportaram o comportamento dinâmico - mecânico de copolímeros em bloco.

Capítulo 2

Tabela 4 – Resumo de trabalhos realizados sobre comportamento dinâmico-mecânico de copolímeros.

<i>Ref.</i>	<i>Principais objetivos do estudo e principais materiais utilizados</i>	<i>Principais resultados</i>
[108] Polymer (2008). “Comparison of thermomechanical properties of statistical, gradient and block copolymers of isobornyl acrylate and n-butyl acrylate with various acrylate homopolymers”.	Estudo das propriedades termomecânica de diferentes copolímeros do tipo n-butil acrilato (nBA) e o acrilato isobornilo (IBA). <i>Materiais:</i> Foram utilizados os copolímeros (IBA-nBA) estatísticos, gradiente e em bloco constituídos pelos monômeros acrilato de isobornilo (IBA) e n-butil acrilato (nBA) e os homopolímeros puros.	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Os copolímeros gradientes mostraram uma ampla distribuição no processo de relaxação em determinadas regiões de relaxamento segmentar. Este efeito pode ser relacionado com as flutuações das composições dos copolímeros estudados. ➤ Os copolímeros em bloco com estrutura lamelar apresentaram duas temperaturas de transição vítrea, em que corresponde a cada uma das fases. ➤ Os copolímeros estatísticos não apresentaram separação de fase. ➤ Foi observado que o tempo de relaxamento é muito dependente do grau de polimerização e tem baixa dependência com o peso molecular. ➤ Os copolímeros estatísticos apresentaram apenas uma temperatura de transição vítrea, o valor da Tg está entre as Tg's dos homopolímeros que constituem as cadeias.
[109] Polymer (2001). “Poly(styrene-b-sobutylene-b-styrene) block copolymers produced by living cationic polymerization. Part III. Dynamic mechanical and tensile properties of block copolymers and ionomers therefrom”.	Estudo do comportamento das propriedades viscoelásticas e mecânicas do copolímero em bloco do tipo SIS. <i>Materiais:</i> Copolímeros em bloco do tipo SIS.	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Os copolímeros estudados apresentaram estrutura morfológica cilíndrica dos domínios de PS. ➤ Os copolímeros em bloco apresentaram duas temperatura de transição vítrea, em que corresponde a temperatura de cada uma das fases (PS e PI). ➤ Nas curvas do coeficiente de amortecimento apresentaram temperaturas próximas da Tg da fase de PS um “ombro”, este efeito aumenta com o conteúdo de domínios de PS. Esta temperatura foi considerada uma terceira fase. ➤ Para maior teor de PS ocorreu uma redução da mobilidade das cadeias dos domínios PI, restringido assim o relaxamento das moléculas dessa fase (PI). ➤ A curva do módulo de armazenamento em função da temperatura forneceu uma indicação da qualidade da separação de fases. ➤ As fases estão em uma mistura heterogênea, indicando uma estrutura bem ordenada.

Capítulo 2

<p>[110] Polymer (2004). “Dynamic mechanical properties of annealed sulfonated poly(styrene-b-[ethylene/butylene]-b-styrene) block copolymers”.</p>	<p>Estudo do comportamento mecânico-dinâmico de copolímero em bloco do tipo SEBS sulfonados.</p> <p><i>Materiais:</i></p> <p>Copolímero em bloco SEBS sulfonado com agente sulfato de acetil.</p> <p>Estes copolímeros sofreram recozimento para refinar a morfologia, com o intuito de atingir o equilíbrio e reduzir regiões interfase entre os domínios PS e PEB.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ As amostras foram recozidas em diferentes tempos para atingir um equilíbrio morfológico. ➤ Algumas amostras não apresentaram equilíbrio morfológico após o recozimento. ➤ O comportamento viscoelástico praticamente não modificou com o recozimento. ➤ Os picos referentes as temperaturas de transição vítrea também não modificam, ou seja, o recozimento não afeta as regiões de interfase. ➤ Foi observado o refinamento da separação de fase das amostras recozidas e ocorreu a redução das regiões de interface dos domínios de PS e PEB. ➤ Uma pequena diminuição do módulo de armazenamento foi observado para as amostras recozidas, esse efeito pode ser devido à uma reticulação da fase borrachosa (PEB). ➤ Nos copolímeros sulfonados apresentou valor do módulo de armazenamento maior se comparado ao copolímero não modificado, devido a formação de ligações cruzadas tornando os domínios de PS mais coesos. ➤ A temperatura de transição vítrea da fase PS também aumentou (com relação ao tempo de recozimento), esse efeito pode ser devido a maior interação entre os grupos sulfonato e os blocos de PS.
<p>[111] Polymer (2009). “Synthesis, morphology and mechanical properties of linear triblock copolymers based on poly(α-methylene-γ-butyrolactone)”.</p>	<p>Estudo das propriedades mecânicas dinâmicas de copolímero tribloco.</p> <p><i>Materiais:</i></p> <p>Copolímero em bloco poli(α-metileno-γ-butirolactona) (PML-PBA). Com diferentes frações de volume da fase PML.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Os monômeros PML (fase rígida) e PBA são imiscíveis entre si formando estrutura com uma forte separação de fase, este materiais têm baixa polidispersão e peso molecular. ➤ Para amostras com fração de volume da fase PML acima de 0,19 o copolímero apresentou estrutura morfológica cilíndrica sem orientação preferencial. ➤ Amostras com fração de volume em torno de 0,061 apresentou estrutura esférica. ➤ Ambas as amostras foram recozidas e apresentaram melhor ordenamento dos domínios após o recozimento. ➤ As amostras apresentaram duas temperaturas de transição vítrea, referente as fases (PML 195°C e PBA -50 °C). ➤ Com a diminuição do teor da fase PML a temperatura de transição vítrea tornou se menos evidente.

Capítulo 2

<p>[112] Thermochimica Acta (2001). “Structure/property relationships in polystyrene - polyisobutylene –polystyrene block copolymers”.</p>	<p>Estudo do comportamento mecânico dinâmico de copolímero em bloco do tipo SIBS com relação a estrutura morfológica.</p> <p><i>Materiais:</i> Copolímeros em bloco do tipo poli (estireno-isobutileno-estireno) SIBS, este copolímeros foram sulfonados nos domínios de PS.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ O copolímero em bloco apresentou estrutura morfológica cilíndrica e com ordenação de longo alcance. ➤ Os copolímeros triblocos apresentaram duas temperaturas de transição vítrea referentes a cada domínio. ➤ A curva do coeficiente de amortecimento exibiu um “ombro” à temperatura próxima de – 60 °C, provavelmente uma contribuição da restrição das cadeias PIB. ➤ Após a sulfonação estes materiais apresentaram um menor grau de ordenação de alcance menor, ou seja, a presença de cilindros é apenas local. ➤ O copolímero sofreu grandes efeitos sobre o comportamento mecânico dinâmico com a sulfonação. ➤ Os resultados indicaram que o copolímero em bloco tornou-se menos elástico com a sulfonação, devido a um aumento do módulo de elasticidade e a redução do fator de perda ➤ Estes efeitos estão relacionados com as associações dos grupos de ácido sulfônico, resultando em uma reticulação. ➤ Já temperatura de transição vítrea ou a magnitude de relaxamento não foram afetadas.
--	--	---

Capítulo 2

O comportamento viscoelástico e a relaxação molecular dos materiais poliméricos são totalmente dependentes da estrutura morfológica do copolímeros em bloco. Para os copolímeros em bloco para os quais existe uma separação de fase bem definida, duas temperaturas de transição vítrea podem ser observadas. Cada temperatura é referente ao mero que constitui a cadeia polimérica. Quanto mais ordenado é a estrutura as temperaturas de transição vítrea são mais perceptíveis. De forma geral, a orientação estrutural e a presença da argila têm um grande efeito sobre as propriedades mecânicas dinâmicas dos copolímeros em bloco.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Materiais

Polímeros:

Neste trabalho foram utilizados copolímeros tribloco do tipo poliestireno-*b*-poli(etileno-*co*-butileno)-*b*-poliestireno (SEBS) fornecidos pela empresa Kraton, cujas principais características estão apresentados na Tabela 5. Os copolímeros diferem quanto às frações em massa da fase PS e a presença de anidrido maleico na fase PEB.

Tabela 5 - Características dos copolímeros utilizados.

<i>Polímero</i>	<i>Código Kraton</i>	<i>Características</i>	<i>M_w (g/mol)¹</i>	<i>M_n (g/mol)*</i>	<i>M_w/ M_n</i>
SEBS-30	G1652	Copolímero tribloco com 30% de blocos de PS.	73.030	67.800	1,077
SEBS-30-MA	FG1901	Copolímero tribloco com 30% de blocos de PS e cerca de 2% de anidrido maleico no bloco PEB.	76.650	44.000	1,742
SEBS-13/29	G1657	Copolímero com 29% de dibloco e 13% de blocos de PS.	223.046 (tri) 70.962 (di)	208.126 (tri) 72.960 (di)	1,072 (tri) 1,031 (di)
SEBS-13/0	FG1924G	Copolímero tribloco com 13% de blocos de PS.	122.280	85.424	1,431
SEBS-13/0-MA	G1645	Copolímero tribloco com 13% de blocos de PS e 0,7-1,3% de anidrido maleico.	127.452	87.067	1,464

¹ Os valores das massas molares foram medidos pela técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC), os ensaios foram realizados na Universidade Mackenzie no Departamento de Engenharia de Materiais, em um equipamento Viscotek HT-GPC (350A). As soluções foram preparadas através da dissolução do copolímero puro em THF

À temperatura ambiente estes copolímeros em bloco apresentam estrutura hexagonal cilíndrica, sendo esta a estrutura de equilíbrio desses materiais. Os copolímeros SEBS-30 e SEBS-30-MA são materiais muito estáveis termicamente e não sofrem transformações morfológicas, ou seja, não possuem temperatura de transição ordem-ordem. A temperatura de transição ordem-desordem está em torno de 240 °C, acima dessa temperatura o copolímero sofre degradação [1]. Os copolímeros com 13% de PS (SEBS-13/29, SEBS-13/0 e SEBS-13/0-MA) são capazes de transformar a estrutura quando submetidos à temperatura de transição de ordem-ordem (estrutura cilíndrica para estrutura esférica), a Tabela 6 apresenta as temperaturas ordem-ordem e ordem-desordem desses copolímeros.

Tabela 6 - Estrutura morfológica, temperaturas de transições e características dos copolímeros em estudo.

<i>Polímero</i>	<i>T_{OOT} (°C)</i>	<i>T_{ODT} (°C)</i>	<i>Estrutura de equilíbrio</i>
SEBS-30	*	*	Cilíndrica
SEBS-30-MA	*	*	
SEBS-13/29	130	190	
SEBS-13/0	150	200	
SEBS-13/0-MA	*	190	

Essas temperaturas de transição foram determinadas através de ensaios reológicos (SAOS), como será apresentado na parte 4.2.

Nanopartícula:

Para o preparo dos nanocompósitos foi utilizada uma argila comercial organofílica montmorilonita (MMT), modificada com sal quaternário de amônio. As especificações da argila estão apresentadas na Tabela 7. Para o copolímero com 30% de bloco PS as composições dos nanocompósitos foram de 2,5; 5 e 7,5%. No caso dos copolímeros tribloco contendo 13% de bloco PS a concentração de partículas de argila utilizadas é em torno de 5% em massa.

Tabela 7 - Especificações da argila montmorilonita (Cloisite 20A) utilizada neste trabalho.

Polímero	Argilas	Modificador orgânico	Concentração do modificador (meq/100g de argila)	Massa perdida na ignição (%)	Fornecedor	Concentração adicionada à matriz polimérica (% em peso)
SEBS-30	Cloisite 20A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{N}^+ - \text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array} \quad \text{HT} \left\{ \begin{array}{l} \sim 65\% \text{ C}_{18}\text{H}_{37} \\ \sim 30\% \text{ C}_{16}\text{H}_{33} \\ \sim 5\% \text{ C}_{14}\text{H}_{29} \end{array} \right.$	95	38	Southern Clay	2,5
SEBS-30-MA						5
SEBS-13/29						7,5
SEBS-13/0						5
SEBS-13/0-MA						

3.2 – Processamento

Como descrito nas partes 2.2 e 2.4 alguns copolímeros têm a capacidade de transformar a estrutura morfológica sob a influência da temperatura, na Tabela 6 são apresentadas as temperaturas de transição e a estrutura de equilíbrio dos copolímeros em estudo. A obtenção de cada tipo de estrutura morfológica (cilíndrica, lamelar e esférica) pode ser controlada através do processamento do copolímero. Neste trabalho copolímeros com estruturas cilíndricas foram obtidos por processamento no estado fundido e copolímeros com estrutura lamelar por solução [51].

3.2.1 – Extrusão

Com base em trabalhos anteriores [51] a obtenção de copolímeros e nanocompósitos com estrutura hexagonal cilíndrica foi através do processamento da mistura no estado fundido. As misturas foram realizadas em extrusora dupla rosca Haake modelo Rheomix PTW-16, acoplada a um reômetro de torque ThermoHaake PolyLab 900, disponível no laboratório Processamento de Materiais Poliméricos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de

Materiais da Escola Politécnica da USP. O perfil de rosca da extrusora está apresentada na Figura 11, a rosca é dividida em nove zonas. Detalhes sobre a rosca foi apresentada em outro trabalho [113]. A Figura 12 apresenta um esquema da extrusora acoplada ao reômetro de torque. A matriz utilizada foi uma matriz de fita Ribbon Die-557-2301 com dimensões de 25 mm de largura e 1 mm de espessura.

Figura 11 – Perfil de rosca [113].

Figura 12 - Esquema da extrusora.

As condições de processamento dos copolímeros estão apresentadas na Tabela 8. As temperaturas utilizadas foram definidas a partir de trabalho anterior [51]. Esse procedimento tem como objetivo obter estruturas cilíndricas e alinhadas dos copolímeros em bloco e das nanopartículas.

Tabela 8 - Condições de processamento dos copolímeros tribloco.

<i>Polímeros</i>	<i>Temperatura (em todas as zonas da extrusora) (°C)</i>	<i>Velocidade da rosca (rpm)</i>	<i>Velocidade do alimentador (rpm)</i>
SEBS-30	200	230	23
SEBS-30-MA			
SEBS-13/29	150	100	10
SEBS-13/0	170	150	15
SEBS-13/0-MA			

3.2.2 – Solução

Baseado em estudos anteriores [1, 54] foi visto que é possível obter amostras de copolímero em bloco com estrutura lamelar através da mistura por solução. Neste trabalho foram preparadas soluções para obtenção dos copolímeros e nanocompósitos com estrutura lamelar. Dois tipos de solventes foram testados (THF e tolueno). Contudo, o tolueno foi escolhido como solvente, este apresentou uma melhor dispersão das nanopartículas de argila e dissolução dos copolímeros em bloco.

A estrutura é formada pela segregação das fases durante a evaporação do solvente, a fase que primeiro segregada é a de maior temperatura de transição vítrea (T_g), que no caso desses copolímeros é o bloco formado pela fase de PS. Para a preparação da solução foram utilizados 20 g de copolímero para 50 ml de solventes, a solução foi misturada em agitador magnético com um leve aquecimento de 50 °C. O solvente foi evaporado em temperatura ambiente, sendo formado um filme do copolímero com estrutura lamelar.

Para obtenção dos nanocompósitos inicialmente as nanopartículas foram dispersas em solvente (tolueno) em um dispersor mecânico. Separadamente os copolímeros em bloco foram dissolvidos em um misturador magnético. A argila dispersa em solvente foi adicionada na solução polimérica/solvente. A solução resultante foi acomodada em um recipiente e o solvente foi evaporado à temperatura ambiente.

3.3 – Caracterização

Após os processamentos as estruturas morfológicas e a dispersão de argila na matriz polimérica foram avaliadas pelas técnicas de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS), difração de raios-X (XRD). Ensaios reológicos no fluxo de cisalhamento no regime de viscoelasticidade linear e não linear também foram realizados. As propriedades reológicas no fluxo elongacional dos copolímeros e compósitos foram estudadas pela técnica de SAXS. As propriedades mecânicas foram avaliadas por ensaios de tração e histerese, assim como a análise dinâmico-mecânica (DMA). Neste subcapítulo 3.3 são descritas a preparação dos corpos de prova e os principais parâmetros para realização dos ensaios.

3.3.1 – Avaliação da estrutura morfológica

a) Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS):

O espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) é uma técnica muito utilizada para estudos e caracterização de estruturas morfológicas de copolímeros em bloco. A técnica é sensível as diferentes densidades de elétrons dentro de um polímero e é capaz de resolver flutuações de densidade dentro dos materiais poliméricos.

Os ensaios de SAXS neste trabalho foram realizados no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da USP, em um equipamento Nanostar fabricado pela Bruker. O equipamento opera com radiação Cu K α , foi utilizado na medida tensão de aceleração 40 kV e corrente de 30 mA, detector bidimensional e distância entre detector e amostra de 650 mm. As fitas após processamentos foram analisadas em três direções (x, y e z), sendo (x) a direção de extrusão, (y) a direção perpendicular à direção de extrusão e (z) a direção perpendicular ao plano da fita, como apresentado na Figura 13.

Figura 13 - Direções de ensaio para SAXS.

As medidas de SAXS também foram utilizadas para avaliar a evolução morfológica dos copolímeros quando submetidos a ensaios reológicos em fluxos elongacionais, também dos corpos de prova após os ensaios de resistência a tração. Após uma caracterização reológica em fluxo elongacional o corpo de prova apresenta o perfil como mostra a Figura 14. Em consequência desta deformação e foi feito um mapeamento ao longo da amostra na superfície da amostra (direção z) como mostrado na Figura 14.

Figura 14 - Corpo de prova após ensaio elongacional.

Cada ponto (u_i) representa uma deformação na amostra, este alongamento é denominada deformação de Hencky, que pode ser obtida através da relação apresentada na equação 8:

$$\varepsilon = \ln \left[\frac{(\Delta u + 6,36)}{6,36} \right] \quad \text{Eq. 8}$$

Em que Δu é a diferença da distância entre o ponto de deformação analisado (u_i) e o ponto inicial sem deformação (u_0) e o 6,36 mm refere-se à metade do comprimento do corpo de prova antes do ensaio.

Capítulo 3

As curvas unidimensionais foram obtidas a partir da média das intensidades varrendo o ângulo radial delimitado (q) de uma região estabelecida das imagens bidimensionais obtidas dos ensaios de SAXS, esta varredura é realizada utilizando o software FIT2D. A técnica de SAXS também foi utilizada para avaliar a estrutura dos nanocompósitos obtidos por solução.

b) Difração de Raios-X (XRD)

O estado de dispersão da argila nos nanocompósitos foi avaliado pela técnica de difração de raios-X (DRX), no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica (USP). Para esta análise foi utilizado um difratômetro X'Pert PRO com detector X'Pert, com tubo de radiação Cu K α (comprimento de onda de 1,5405 Å), com tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. O feixe de raios X varreu os nanocompósitos variando o ângulo de difração de 1,15 a 10°, com passo de 0,05° por 2000 s.

As amostras foram analisadas após o processamento de extrusão, para manter a estrutura original dos nanocompósitos. As amostras foram mantidas em nitrogênio e pulverizadas manualmente. A argila Cloisite 20A também foi analisada na forma de pó, com os mesmos parâmetros utilizados para os nanocompósitos. Nessa técnica o feixe de raios-x incidente forma um ângulo θ em um plano, este ângulo chega ao detector duas vezes maior ao feixe de incidência (2θ). Para ser possível obter um padrão de difração acentuado, as ondas espalhadas devem interagir de forma construtiva (interferência). Esse fenômeno ocorre quando as ondas são espalhadas por uma estrutura repetida entre os planos, que deve ser igual a um múltiplo inteiro (n) do comprimento de onda (λ), dessa forma é possível calcular a distância basal utilizando a equação 9 (lei de Bragg).

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad \text{Eq. 9}$$

O parâmetro d é o espaçamento interplanar, n é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda, θ é o ângulo de difração.

3.3.2 - Propriedades Reológicas

Para o estudo das propriedades reológicas foram conduzidos ensaios reológicos em fluxos de cisalhamento e elongacional.

Ensaio reológico em fluxo de cisalhamento: Regime de viscoelasticidade linear

Para realizar os ensaios reológicos no fluxo de cisalhamento as amostras foram prensadas na forma de discos, com dimensões de 25 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. A prensagem consiste em colocar as amostras pulverizadas (após o processamento) em um molde, que é levado a uma prensa pré-aquecida. As placas da prensa são aproximadas (sem pressão) durante um intervalo de tempo de 2 minutos para pré-aquecer o material polimérico, após esse tempo é colocada uma pressão de 175 kgf/cm² durante 3 minutos, então alivia-se a pressão para remover possíveis bolhas, em seguida coloca-se pressão novamente durante 1 minuto para que o material seja totalmente fundido. Finaliza-se o processo resfriando o material em água e, após a prensagem as amostras foram colocadas na estufa.

Os ensaios reológicos em fluxo de cisalhamento foram realizados em reômetro rotacional de deformação controlada (MCR 501 da Anton Paar), disponível no laboratório de Reologia de Materiais Poliméricos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP. Os ensaios reológicos foram realizados em atmosfera de nitrogênio utilizando geometrias de discos paralelos e “gap” de 0,8 mm. Os ensaios realizados são descritos abaixo:

- ✓ *Ensaio de Varredura de Deformação (DSST):* Este ensaio foi realizado para encontrar a região de viscoelasticidade linear (VEL) dos copolímeros. Na VEL os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') são independentes da deformação (ou tensão) de cisalhamento em temperatura e frequência constantes. A Figura 15 apresenta as curvas obtidas nos ensaios de DSST, para os copolímeros com 30% e 13 % de bloco PS, ambos na temperatura de 200 °C. As frequências utilizadas nos ensaios foram de 0,1; 1 e 100 rad/s, os ensaios foram realizados em diferentes temperaturas na faixa de 130-200 °C, e deformação variando de 0,01 a 40%.

Figura 15 – Curva do módulo de armazenamento em função da deformação para determinar a região de viscoelasticidade linear dos copolímeros em bloco com 13% e 30% de bloco de PS para três frequências diferentes, na temperatura de 200 °C.

As curvas dos diferentes copolímeros e em outras temperaturas possuem a mesma faixa de deformação na região linear. A Tabela 9 apresenta os valores escolhidos da deformação que correspondem à região de viscoelasticidade linear para todas as amostras ensaiadas.

Tabela 9 - Valores escolhidos de deformação correspondente à região de viscoelasticidade linear dos materiais.

<i>Amostra</i>	<i>Deformação (%)</i>
SEBS-30	0,2
SEBS-30/20A	0,3
SEBS-30-MA	0,3
SEBS-30-MA/20A	0,3
SEBS-13/29	0,5
SEBS-13/29/20A	0,5
SEBS-13/0	0,3
SEBS-13/0/20A	0,3
SEBS-13/0-MA	0,3
SEBS-13/0-MA/20A	0,3

- ✓ *Ensaio de Cisalhamento Oscilatório em Pequena Amplitude (SAOS)*: Para estudar as microestruturas dos copolímeros em bloco foram realizados ensaios de SAOS na região de viscoelasticidade linear, pois é nessa região que geralmente analisa se o comportamento da microestrutura do material. Os parâmetros de ensaios estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros do ensaio de SAOS para os copolímeros em bloco e nanocompósitos.

Parâmetros	SEBS-30	SEBS-30-MA	SEBS-13/29	SEBS-13/0	SEBS-13/0-MA
ω (rad/s)			300 – 0,01		
T (°C)	200		130 – 160	130 – 200	

- ✓ *Varredura de tempo (Time Sweep)*: Os ensaios de varredura de tempo avaliam a estabilidade térmica do material em função do tempo, esses ensaios foram realizados no regime de viscoelasticidade linear. A Tabela 11 apresenta os parâmetros para o ensaio de varredura de tempo.

Tabela 11 - Parâmetros dos ensaios de varredura de tempo para os copolímeros em bloco e nanocompósitos nas diferentes concentrações.

Parâmetros	SEBS-30	SEBS-30-MA
ω (rad/s)	0,01	
γ (%)	0,4	
t (s)	14.400	

Ensaio reológico em fluxo de cisalhamento: Regime de viscoelasticidade não linear

Para avaliar as amostras com estrutura morfológica sem orientação preferencial foram realizados ensaios reológicos de alta deformação para orientar a estrutura cilíndrica na direção do fluxo de cisalhamento. Como exemplo desses ensaios, neste trabalho foi realizado ensaio de cisalhamento oscilatório de grandes amplitudes (LAOS) no regime de viscoelasticidade não linear.

Capítulo 3

- ✓ *Ensaio de Cisalhamento Oscilatório em Grande Amplitude (LAOS)*: Para estudar as propriedades reológicas em regime de viscoelasticidade não linear, foram realizados ensaios de LAOS, esses ensaios foram realizados para verificar a orientação da estrutura e a influência da adição de argila nos copolímeros em questão. Os parâmetros estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Parâmetros do ensaio de LAOS para os copolímeros em bloco com 30% de domínios de PS e os nanocompósitos nas diversas concentrações (2,5; 5 e 7,5%).

<i>Ensaio de Cisalhamento Oscilatório em Grande Amplitude (LAOS)</i>		
<i>Parâmetros</i>	<i>SEBS-30</i>	<i>SEBS-30-MA</i>
<i>ω (rad/s)</i>	1	
<i>γ (%)</i>	100	
<i>Temperatura (°C)</i>	200	
<i>Tempo (s)</i>	7.200	

Ensaio reológico em fluxo elongacional

Nos ensaios reológicos em fluxos elongacionais utilizou-se uma geometria SER-HV-P01 (Sentmanat Extensional Rheometer - SER) da XPANSION Instruments, acoplada ao reômetro rotacional ARES LS2 de deformação controlada, como pode ser visto na Figura 16.

Figura 16 - Geometria elongacional SER acoplada ao reômetro rotacional. a) Amostra antes do ensaio; b) Amostra depois do ensaio.

Os corpos de prova utilizados para ensaios com a geometria SER foram obtidos diretamente das fitas (extrusão) e dos filmes (solução) cortados com um molde à temperatura ambiente, sendo estes adequados para o perfil de ensaio. Os corpos de prova tem dimensões em torno de 18 mm de comprimento, de 3 a 4 mm de largura e 1 mm de espessura, de forma retangular, como pode ser visto no desenho esquemático da Figura 17, no qual a direção de ensaios elongacional está indicada com as setas de cor azul e a direção de extrusão está indicada com as setas pretas.

Nas amostras com os cortes de direção transversal a direção de extensão é perpendicular à direção de extrusão (direção y). Nas amostras com os cortes de direção longitudinal a direção de extensão é paralela ao fluxo de extrusão (direção x). As amostras preparadas por *casting* não possuem orientação preferencial.

Direções para os ensaios reológicos.

Figura 17 - Direção de corte dos corpos de prova para ensaios reológico e mecânicos das amostras em fita.
As amostras cortadas na direção transversal têm direção de ensaio perpendicular à direção do fluxo de extrusão. As amostras cortadas na direção longitudinal têm direção de ensaio paralela à direção do fluxo de extrusão.

Na Tabela 13 estão apresentados os parâmetros de ensaios elongacionais para os copolímeros em bloco com diferentes estruturas morfológicas e seus nanocompósitos.

Tabela 13 - Parâmetros de ensaios reológico em fluxo elongacional dos copolímeros em bloco e nanocompósitos.

<i>Parâmetros</i>	<i>SEBS-30</i>	<i>SEBS-30-MA</i>	<i>SEBS-13/29</i>	<i>SEBS-13/0</i>	<i>SEBS-13/0-MA</i>
Taxa de deformação (s^{-1})	0,01; 0,1; 1; 8,5 e 20			0,01; 0,1; 1; 10 e 20	
Temperatura de ensaio ($^{\circ}C$) (estrutura cilíndrica)	200			120	
Temperatura de ensaio ($^{\circ}C$) (estrutura lamelar)	150			*	

3.3.3 - Propriedades Mecânicas

Para avaliar as propriedades mecânicas dos copolímeros em bloco e os nanocompósitos foram realizados ensaios de tração, histerese e análises dinâmico-mecânicas.

a) Ensaio de tração.

Os ensaios de tração medem a resistência do esforço de uma material quando tracionado. Os ensaios foram realizados no Laboratório da Central Multiusuário da Universidade Federal do ABC (UFABC), em equipamento universal de ensaios mecânicos Instron 5582, como mostra a Figura 18. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, e utilizou-se uma célula de carga de 1 kN, com velocidade de ensaio 5 mm/min e garras pneumáticas para evitar que os corpos de prova escorregassem. As amostras retangulares foram cortadas em duas direções (longitudinal e transversal), como apresentado na Tabela 12. As dimensões dos corpos de prova são de 20 x 6,5 x 1 mm. Para cada composição e direção foram realizados ensaios em quatro corpos de prova. Os corpos de prova foram recolhidos e suas estruturas foram analisadas por SAXS, na superfície da amostra (direção z).

Figura 18 - Equipamento universal de ensaios mecânicos Instron 5582.

b) Histerese.

Os ensaios de histerese foram realizados em equipamento universal de ensaios mecânicos Instron 5582. As condições de ensaios foram as mesma utilizadas para a medida de resistência a tração. Os ciclos de ensaios estão detalhados a seguir:

1. Uma carga foi aplicada aos corpos de prova até o alongamento de 400% com velocidade constante de 5 mm/min, após esse alongamento a carga foi removida com velocidade constante e controlada até deformação 0%.
2. Na mesma amostra inicia-se o estiramento até a ruptura com velocidade de extensão de 5 mm/min.

c) Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).

Para realizar os ensaios de DMA foi utilizado o equipamento analisador dinâmico mecânico Q800 (TA Instruments), como mostra a Figura 19, do Laboratório da Central Multiusuário da Universidade Federal do ABC (UFABC). Os parâmetros obtidos das amostras foram o módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e coeficiente de amortecimento ($\tan\delta$) em função da temperatura. As amostras foram ensaiadas no modo de tração com frequência oscilatória de 1 Hz e amplitude de 20 μm . Durante o ensaio as amostras foram aquecidas de -100 a 140 °C em uma taxa de aquecimento de 3 °C/min. Os corpos de prova foram cortados da fita nas direções transversal e longitudinal, como descrito na parte 3.3.2, com dimensões de 20 x 6,5 x 1 mm.

Figura 19 - Equipamento analisador dinâmico mecânico Q800 (TA Instruments).

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados e está dividido em quatro partes. A primeira parte apresenta as estruturas dos materiais obtidos pelos processamentos via extrusão e por solução. Na segunda parte são apresentados os resultados sobre o comportamento reológico em fluxo de cisalhamento no regime de viscoelasticidade linear e não-linear. A terceira parte reporta as propriedades reológicas em fluxo elongacional para os copolímeros em bloco e seus nanocompósitos. Finalmente na quarta parte são apresentadas as propriedades mecânicas dos copolímeros tribloco e a influência da incorporação de argila.

4.1 - CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA MORFOLÓGICA

No subcapítulo 4.1 são apresentadas as diferentes estruturas morfológicas dos copolímeros em bloco e seus nanocompósitos. Inicialmente são analisados os copolímeros em bloco puros após o processamento via extrusão, em que são avaliadas a estrutura morfológica e um possível alinhamento dos cilindros. Em seguida são investigadas as influências da adição de argila na matriz polimérica (morfologia e alinhamento). As estruturas obtidas por solução foram caracterizadas pela técnica de SAXS. As estruturas dos nanocompósitos obtidos por solução também foram avaliadas pela técnica de SAXS.

4.1.1 – Estruturas dos copolímeros obtidos por extrusão.

Neste trabalho cinco tipos de copolímeros em bloco foram estudados: SEBS-30, SEBS-30-MA, SEBS-13/29, SEBS-13/0 e SEBS-13/0-MA. Para análise da morfologia estrutural dos copolímeros foram conduzidos ensaios de SAXS. Os testes foram realizados nas fitas após a extrusão em três direções (x, y e z), como descrito na parte 3.3.

A Figura 20 apresenta imagens bidimensionais de SAXS dos copolímeros SEBS-30, SEBS-13/29, SEBS-13/0 e SEBS-13/0-MA sem adição de argila em três direções (x, y e z).

Esses copolímeros apresentam uma estrutura cilíndrica dos blocos de PS em uma matriz de blocos PEB. Os resultados de SAXS referentes ao copolímero SEBS-30-MA são bem semelhantes se comparados ao copolímero SEBS-30, portanto, não são reportados aqui.

Na imagem bidimensional apresentada na direção y pode ser visto um espalhamento em uma direção preferencial, indicando uma possível direção de orientação dos cilindros. A distribuição dos cilindros pode ser vista com a imagem obtida na direção x, na qual é possível visualizar uma distribuição hexagonal dos cilindros de PS. Em um outro trabalho foi observado que essas estruturas são muito estáveis e que as morfologias não se alteram em altas temperaturas [51, 52]. Esse fato é de grande importância, já que as propriedades reológicas serão avaliadas em temperatura elevada. Para os copolímeros com 13 % de blocos de PS a estrutura não alinha com o processamento via extrusão, pois nas três direções as imagens bidimensionais de SAXS apresentam espalhamento totalmente isotrópico.

Figura 20 – Imagens bidimensionais de SAXS em 3D das fitas (direções x, y e z): a) SEBS-30 [51]; b) SEBS-13/29; c) SEBS-13/0 e d) SEBS-13/0-MA.

A Figura 21 apresenta as curvas de SAXS unidimensionais da intensidade em função de q (módulo do vetor de espalhamento) para os copolímeros com 13 % e 30 % de blocos de PS. As curvas foram obtidas a partir das imagens medidas na direção x. Para os copolímeros sem orientação preferencial foi selecionada uma região de 360 °. No caso das amostras orientadas foi selecionada uma região para obter a curvas, como indicado na Figura 22, assim é possível obter curvas com picos mais definidos. Pode ser vista uma sequência de picos na sequência de $1q^*$, $\sqrt{3}q^*$, $\sqrt{4}q^*$, $\sqrt{7}q^*$ e $\sqrt{9}q^*$. Esses picos são referentes às distâncias dos planos (100), (200), (110), (210) e (300), respectivamente, que são uma sequência característica da estrutura morfológica hexagonal cilíndrica.

Figura 21 - Curva de SAXS unidimensionais da intensidade em função de q . Sequência de picos referentes à estrutura hexagonal cilíndrica (amostras processadas via extrusão).

Capítulo 4

Figura 22 - Região de obtenção da curva unidimensional da medida de SAXS para as amostras orientadas.

Os picos de espalhamento para os copolímeros com $f_{PS} = 0,13$ são menos definidos se comparados aos copolímeros com $f_{PS} = 0,3$. Os copolímeros SEBS-13/29 e SEBS-13/0-MA têm os picos menos definidos, pois em ambos os casos existem fatores que influenciam no aumento do grau de desordem estrutural. No caso do SEBS-13/29 o fator que influencia no grau de desordem é a presença de 29% de diblocos. Já nos copolímeros SEBS-13/0-MA e SEBS-30-MA a presença do anidrido maleico enxertado nos domínios PEB causa efeito na segregação dos domínios.

A distância entre os planos (100) ($d_{(100)}$) pode ser calculada de acordo com a equação 10:

$$d_{(100)} = \frac{2 \times \pi}{q^*} \quad \text{Eq. 10}$$

Onde q^* [114] é (pico de espalhamento de primeira ordem). Assim sendo, a distância entre os centros dos cilindros (D_c) pode ser obtida utilizando uma relação geométrica entre a distância no plano (100), como mostra o esquema na Figura 23, de acordo com a equação 11:

$$D_c = \frac{d_{(100)}}{\cos 30^\circ} \quad \text{Eq. 11}$$

A Tabela 14 apresenta os valores de q^* , distância entre os planos (100) ($d_{(100)}$), a distância entre os centros dos cilindros (D_c) e o diâmetro dos cilindros (d_{ci}), para todos os copolímeros estudados. Esse último foi calculado utilizando as considerações a seguir.

Figura 23 – Esquema da estrutura do copolímero em bloco de estrutura cilíndrica.

Primeiramente considera-se a área total (A_t) do paralelograma sendo o produto de D_c (base) e $d_{(100)}$ (altura) (equação 12). A área circular (A_{PS}) dos cilindros de poliestireno pode ser calculada de acordo com a equação 13. A razão entre A_{PS} e A_t corresponde a fração de volume (f_{PS}) do domínio de PS (equação 14), sendo assim possível obter o valor do raio do cilindro e consequentemente o diâmetro, dado pela equação 15.

$$A_t = D_c \times d_{(100)} \quad \text{Eq. 12}$$

$$A_{PS} = \pi \times r^2 \quad \text{Eq. 13}$$

$$f_{PS} = \frac{A_{PS}}{A_t} \quad \text{Eq. 14}$$

$$f_{PS} = \frac{\pi \times r^2}{D_c \times d_{(100)}} \quad \text{Eq. 15}$$

Tabela 14 - Valores de q^* , $d_{(100)}$ e D_c .

Polímero	$q^* (nm^{-1})$	$d_{(100)} (nm)$	$D_c (nm)$	$d_{ci} (nm)$
SEBS-30	0,2788	22,54	26,02	13,93
SEBS-30-MA	0,2679	23,51	27,15	14,34
SEBS-13/29	0,2636	23,84	27,52	9,65
SEBS-13/0	0,2615	24,03	27,75	9,73
SEBS-13/0-MA	0,2539	24,75	28,58	10,02

Pode ser visto que, o copolímero SEBS-30 tem a menor distância entre os centros dos cilindros se comparado aos outros materiais. Este efeito pode ser associado ao maior grau de ordenação estrutural de longo alcance desses materiais. A presença do anidrido maleico provoca um aumento da distância do plano (100). O anidrido promove um pequeno aumento no tamanho da fase PEB e essa diferença do tamanho do diâmetro médio dos cilindros entre o copolímero SEBS-30 (sem anidrido) e o copolímero SEBS-30-MA (com anidrido), pode ser o reflexo da massa molar desse copolímero. No caso dos copolímeros com 13 % de blocos de PS o diâmetro dos cilindros praticamente não sofre alteração entre si.

4.1.2 – Nanocompósitos obtidos por extrusão.

Nesta parte são apresentadas as influências da incorporação de argila nos copolímeros em bloco. Primeiramente, são reportados os resultados experimentais que caracterizam a dispersão das argilas. Em uma segunda parte são reportados os resultados experimentais que mostram o efeito da adição da argila sobre o alinhamento dos cilindros de PS. No caso das amostras com 30% de PS foi avaliado o efeito da concentração de argila. Já no caso das outras amostras apenas foi estudado o efeito da adição de uma concentração de argila.

4.1.2.1 – Interação entre a matriz polimérica e nanopartícula.

Dispersão da argila na matriz de copolímero em bloco SEBS com 30% de blocos de PS.

O estado de dispersão da argila Cloisite 20A na matriz de copolímero tribloco SEBS com 30% de PS é bem conhecido [1, 52]. Sabe-se que a estrutura do nanocompósito na matriz de copolímero SEBS-30 é predominantemente intercalada com tactoides. Nesse caso a argila encontra-se na fase PS. Para os nanocompósitos com matriz do copolímero SEBS-30-MA a estrutura é predominantemente esfoliada, devido à presença de anidrido maleico na fase PEB.

Nesta parte são apresentados os efeitos da concentração de argila nas matrizes poliméricas SEBS-30 e SEBS-30-MA. A Figura 24 apresenta os difratogramas de raios - x para os nanocompósitos SEBS-30/20A (2,5; 5 e 7,5%), SEBS-30-MA/20A (7,5%) e a argila Cloisite

20A pura. As curvas dos nanocompósitos das amostras SEBS-30-MA/20A (2,5 e 5%) são semelhantes às de SEBS-30-MA/20A (7,5%), por isso não estão reportadas aqui. A curva que representa o nanocompósito do copolímero modificado com anidrido maleico não apresenta o pico referente ao plano (001), indicando uma estrutura predominantemente esfoliada. Nas curvas dos nanocompósitos SEBS-30/20A, pode ser visto que o pico de espalhamento do plano (001) torna-se mais perceptível para concentrações de argila maiores e o valor de 2θ diminui.

Figura 24 - Curvas de difração de raios X obtidas para as amostras pulverizadas. Amostras do nanocompósito SEBS-30/20A (2,5; 5 e 7,5%), SEBS-30-MA/20A (7,5%) e a argila Cloisite 20A.

Com os valores de 2θ foram calculados os valores do espaçamento interlamelar da argila para os nanocompósitos em estudo. Os cálculos foram realizados a partir da equação da lei de Bragg, como descrito na parte 3.3.1. Na Tabela 15 estão apresentados os valores do espaçamento interlamelar da argila do plano (001) nos nanocompósitos SEBS-30/20A (2,5; 5 e 7,5%) e a argila Cloisite 20A, os valores da diferença entre o espaçamento interlamelar no nanocompósito e o espaçamento interlamelar da argila pura.

Tabela 15 - Valores do espaçamento interlamelar ($d_{(001)}$) para as amostras SEBS-30/20A (2,5; 5 e 7,5%) e a argila Cloisite 20A.

<i>Amostra</i>	<i>$2\theta (^{\circ})$</i>	<i>$d_{(001)} (nm)$</i>	<i>$\Delta d_{(001)} (nm)$</i>
SEBS-30 / 20A (2,5%)	2,366	3,731	1,268
SEBS-30 / 20A (5%)	2,487	3,549	1,087
SEBS-30 / 20A (7,5%)	2,546	3,468	1,004
Argila (cloisite 20A)	3,583	2,464	*

Os valores da Tabela 15 indicam que as estruturas dos nanocompósitos SEBS-30/20A são predominantemente intercaladas, pois ocorre um aumento do espaçamento interlamelar para todas as amostras, esses resultados corroboram os valores apresentados pela técnica de SAXS apresentado em outro trabalho [115]. Contudo, quanto maior a concentração de argila, menor é o espaçamento interlamelar. Esse efeito pode ser visto devido a presença de partículas de argila presentes com maior tamanho na matriz polimérica maiores para concentrações. Com isso, parte da argila pode não é intercalada e o valor médio do espaçamento interlamelar diminui. Quanto menor a concentração de argila, mais homogênea é a dispersão das nanopartículas. Possivelmente, esse tipo de dispersão pode facilitar o alinhamento dos cilindros, como será apresentado na parte 4.2.1. No caso do nanocompósito SEBS-30-MA/20A, independentemente do teor de nanocarga, a estrutura permanece predominantemente esfoliada.

Dispersão da argila na matriz SEBS com 13 % de PS.

Nesta parte são apresentadas as estruturas dos nanocompósitos para as matrizes SEBS-13/29, SEBS-13/0 e SEBS-13/0-MA. A Figura 25 apresenta os difratogramas de raios-x desses compósitos e da argila pura Cloisite 20A. Pode ser visto que o pico referente ao plano (001) para os nanocompósitos SEBS-13/29 e SEBS-13/0 desloca-se para menores valores de 2θ . No caso do copolímero SEBS-13/0-MA não surgem picos referentes ao plano (001) da estrutura da argila.

Figura 25 - Difratomogramas obtidos para as amostras pulverizadas das amostras dos nanocompósitos SEBS-13/0/20A, SEBS-13/0-MA/20A, SEBS-13/29/20A e a argila Cloisite 20A.

Para melhor avaliar a estrutura do nanocompósito foi calculado o espaçamento interlamelar para todos os nanocompósitos. Na Tabela 16 estão apresentados os valores do espaçamento da argila do plano (001) dos nanocompósitos SEBS-13/0/20A, SEBS-13/29/20A e a argila pura, assim como os valores da diferença entre $d_{(001)}$ do nanocompósito e o $d_{(001)}$ da argila pura.

Tabela 16 - Valores do espaçamento basal ($d_{(001)}$) para as amostras SEBS-13/0/20A e SEBS-13/29/20A (todos com 5% de argila) e a argila Cloisite 20A.

<i>Amostra</i>	<i>2θ (°)</i>	<i>$d_{(001)}$ (nm)</i>	<i>$\Delta d_{(001)}$ (nm)</i>
SEBS-13/0 + 20A	2,544	3,471	1,006
SEBS-13/29 + 20A	2,801	3,233	0,769

Pode ser visto que nos nanocompósitos SEBS-13/0/20A e SEBS-13/29/20A ocorreu um pequeno aumento de $d_{(001)}$, podendo indicar uma estrutura predominante intercalada e formação de tactoides. O valor de $d_{(001)}$ para esses nanocompósitos é um pouco menor se comparado aos nanocompósitos com a matriz SEBS-30. Este efeito pode ser devido à menor fração de fase de

PS, pois o aumento do espaçamento interlamelar, que geralmente é em torno de 1 nm, está relacionado com a inserção de uma monocamada de polímero entre as camadas de argila. As moléculas de polímeros têm geralmente um diâmetro em torno de 1 nm. Os blocos de PS têm diâmetro um pouco maior que os de PEB por causa dos grupos laterais de anéis benzênico, por isso quanto menor a fração de PS no copolímero, o espaçamento interlamelar do nanocompósito intercalado fica ligeiramente menor. Para o nanocompósito SEBS-13/0-MA não surgem picos referentes à estrutura da argila, podendo indicar uma estrutura predominantemente esfoliada, assim como é visto para o copolímero SEBS-30-MA.

4.1.2.2 - Efeito do teor de argila na estrutura morfológica e no alinhamento dos copolímeros em bloco com 30% de bloco de PS.

Para análise da morfologia estrutural dos nanocompósitos de SEBS-30 e SEBS-30-MA foram realizados ensaios de SAXS, como descrito na parte 3.3.1. A Figura 26 apresenta as imagens bidimensionais de SAXS dos nanocompósitos SEBS-30/20A e SEBS-30-MA/20A com 5% de concentração de argila nas três direções (x, y e z). As imagens bidimensionais de SAXS dos nanocompósitos com as outras concentrações são muito similares, por isso não são reportados aqui. Com a adição da argila a estrutura permanece cilíndrica com o arranjo hexagonal. O espalhamento que indica a estrutura das partículas de argila está indicada com a seta azul na Figura 26. As partículas de argila apresentam o alinhamento no plano x-y. A Figura 27 apresenta um esquema da localização e sentido de orientação das partículas de argila nas diferentes matrizes poliméricas.

Figura 26 – Imagens bidimensionais de SAXS em 3D das fitas (direções x, y e z) para o nanocompósito: a) SEBS-30/20A (5%); a) SEBS-30-MA/20A (5%) [51].

Figura 27 - Esquema de localização e sentido de alinhamento da argila: a) SEBS-30/20A; b) SEBS-30-MA/20A.

A Figura 28 apresenta as curvas de SAXS unidimensionais desses materiais para as diferentes concentrações na direção z. Pode ser visto que em todos os nanocompósitos a estrutura do copolímero se mantém hexagonal cilíndrica após a incorporação de argila. As curvas apresentam a sequência de pico nas razões de $1q^*$, $\sqrt{3}q^*$, $\sqrt{4}q^*$, $\sqrt{7}q^*$ e $\sqrt{9}q^*$, sequência referente à estrutura cilíndrica. Com o aumento da concentração de argila é visto um alargamento dos picos, esse alargamento pode ser relacionado ao espalhamento da estrutura argila que oculta o espalhamento da estrutura do copolímero. O comportamento do copolímero em bloco SEBS-30-MA é muito semelhante ao do copolímero SEBS-30.

Figura 28 - Curvas de SAXS com sequência de picos referentes à estrutura hexagonal cilíndrica (amostras processada via extrusão): a) Nanocompósitos do copolímero SEBS-30 (2,5; 5 e 7,5%); b) Nanocompósitos do copolímero SEBS-30-MA (2,5; 5 e 7,5%).

Capítulo 4

A Figura 29 apresenta as curvas de varredura azimutal obtidas a partir da análise das imagens de SAXS das fitas na direção z. A região de análise da imagem bidimensional é referente ao plano (100), pico de primeira ordem. Essas curvas azimutais permitem avaliar a intensidade do alinhamento dos cilindros. Pode ser visto na Figura 29 que as partículas de argila podem auxiliar no alinhamento dos cilindros. De fato, quanto maior a concentração de argila, mais próximos de 90° e 270° são os picos de difração em ambos os copolímeros. Porém, pode ser visto que o pico torna-se mais fino com 2,5% de argila e quando o teor de nanocarga aumenta os picos começam a alargar. Para concentração de 7,5% os picos são mais largos, e esse efeito pode ser devido ao tamanho das partículas, dessa forma o espalhamento da argila interfere muito mais no espalhamento da estrutura da argila. Para o nanocompósito SEBS-30-MA ocorre o mesmo efeito com relação ao alargamento do pico e os valores dos ângulos se aproximam para 90° e 270° com a presença de argila.

Figura 29 - Curvas azimutais dos nanocompósitos das amostras em fita após processamento na direção z:
a) Nanocompósitos do copolímero SEBS-30 (2,5; 5 e 7,5%); b) Nanocompósitos do copolímero SEBS-30-MA (2,5; 5 e 7,5%).

Aqui também foram calculadas a distância do plano (100), a distância entre os centros dos cilindros, o diâmetro dos cilindros (d_{ci}) e a diferença entre o d_{ci} do nanocompósito e o d_{ci} do copolímero puro, estes valores estão apresentados na Tabela 17. Os valores foram calculados da mesma forma que apresentado na parte 4.1.

Tabela 17 - Valores de q^* , $d_{(100)}$, D_c e d_{ci} .

Amostras	$q^* (nm^{-1})$	$d_{(100)} (nm)$	$D_c (nm)$	$d_{ci} (nm)$	$\Delta d_{ci} (nm)$
SEBS-30 / 20A (2,5%)	0,2748	22,86	26,40	14,13	0,20
SEBS-30 / 20A (5%)	0,2542	24,72	28,54	15,28	1,35
SEBS-30 / 20A (7,5%)	0,2509	25,04	28,92	15,48	1,55
SEBS-30-MA / 20A (2,5%)	0,2624	23,94	27,65	14,80	0,46
SEBS-30-MA / 20A (5%)	0,2601	24,16	27,89	14,94	0,60
SEBS-30-MA / 20A (7,5%)	0,2599	24,18	27,92	14,95	0,61

Os resultados indicam que a presença da argila aumenta o diâmetro médio dos cilindros, principalmente para o copolímero SEBS-30. No caso dos nanocompósitos com a matriz polimérica SEBS-30-MA o aumento do diâmetro dos cilindros não é significativo, esse efeito pode estar relacionado ao estado de dispersão da argila (esfoliada). As partículas são muito finas e se encontram na fase PEB, e consequentemente os cilindros permanecem inalterados. No caso dos nanocompósitos SEBS-30/20A o aumento diâmetro da fase PS é proporcional ao aumento do teor de carga, nestes nanocompósitos a argila corta os cilindros aumentando o diâmetro.

4.1.2.3 - O efeito da argila na estrutura morfológica e no alinhamento dos copolímeros em bloco com 13% de bloco de PS.

Foi visto na parte 4.1 que os copolímeros com 13% de blocos de PS não sofrem alinhamento durante o processamento. A Figura 30 apresenta os resultados de SAXS dos nanocompósitos com os copolímeros SEBS-13/0, SEBS-13/0-MA e SEBS-13/29 nas três direções (x, y e z). Para os nanocompósitos SEBS-13/0/20A e SEBS-13/0-MA/20A as imagens bidimensionais de SAXS apresentam um espalhamento bem anisotrópico da estrutura da argila nas direções x e y, este espalhamento está indicado com as setas verdes. Pode ser visto que no caso do nanocompósito SEBS-13/0-MA/20A as imagens bidimensionais não apresentaa o pico de espalhamento referente ao plano (001) da argila, pois nesse caso a estrutura do nanocompósito é predominantemente esfoliada. Já para o compósito SEBS-13/0/20A o espalhamento referente a este plano é bem visível principalmente nas direções x e y. A imagem bidimensional de SAXS obtida na direção z apresenta um espalhamento bem isotrópico, isso pode ser devido ao plano de orientação das partículas (plano x-y), ou seja, as camadas podem estar orientadas no plano paralelo ao fluxo de extrusão, como pode ser visto no esquema da Figura 31.

Figura 30 – Medidas de SAXS (direções x, y e z): a) SEBS-13/0 / 20A (5%), b) SEBS-13/0-MA / 20A (5%).

Figura 31 - Esquema de localização e sentido de alinhamento da argila: a) SEBS-13/0/20A; b) SEBS-13/29/20A.

As imagens bidimensionais de SAXS para compósito SEBS-13/29/20A em cada direção apresentam um espalhamento diferente das partículas de argila. Na direção y é possível ver o espalhamento do plano (001), já na imagem de SAXS referente a direção x o espalhamento do plano (001) não é observado. Na direção z existe um espalhamento indicando uma orientação preferencial das partículas de argila, além de um espalhamento indicando um alinhamento do plano do fluxo, como no caso dos outros copolímeros. Isso pode indicar que os planos das camadas das partículas estão orientados em diferentes planos. De qualquer forma as partículas de argila são alinhadas na direção do fluxo de extrusão enquanto os cilindros não são alinhados. A Figura 32 apresenta as curvas de SAXS unidimensionais dos nanocompósitos dos copolímeros SEBS-13/29, SEBS-13/0 e SEBS-13/0-MA das amostras em fita na direção z.

Figura 32 - Curvas de SAXS para os nanocompósitos SEBS-13/29/20A, SEBS-13/0/20A e SEBS-13/0-MA/20A, sequência de picos referente à estrutura hexagonal cilíndrica (amostras processada via extrusão).

Assim como ocorre nos copolímeros SEBS-30 e SEBS-30-MA, os copolímeros permanecem com estrutura hexagonal cilíndrica após a incorporação de argila, pois pode ser vista a sequência de picos referente à estrutura hexagonal cilíndrica (q^* , $\sqrt{3}q^*$, $\sqrt{7}q^*$ e $\sqrt{9}q^*$). As curvas unidimensionais dos nanocompósitos são bem semelhantes às curvas unidimensionais do copolímero puro, apresentadas na parte 4.1.

A Tabela 18 apresenta os valores de q^* , $d_{(100)}$ (distância entre os planos (100)), D_c , o diâmetro dos cilindros (d_{ci}) e a diferença entre d_{ci} do copolímero puro e o d_{ci} do copolímero contendo argila.

Tabela 18 - Valores de q^* , $d_{(100)}$, D_c e d_{ci} .

<i>Amostras</i>	$q^* (nm^{-1})$	$d_{(100)} (nm)$	$D_c (nm)$	$d_{ci} (nm)$	$\Delta d_{ci} (nm)$
<i>SEBS-13/29+20A</i>	0,2514	24,99	28,86	10,12	0,47
<i>SEBS-13/0+20A</i>	0,2505	25,08	28,96	10,15	0,42
<i>SEBS-13/0-MA+20A</i>	0,2562	24,52	28,32	10,04	0,02

Os resultados mostram um aumento pouco significativo do diâmetro dos cilindros com a incorporação de argila. No caso dos copolímeros modificados com anidrido maleico o aumento do diâmetro dos cilindros do material compósito é pouco significativa, nesse caso aparentemente as partículas de argila estão bem dispersas na fase PEB.

4.1.3 - Estruturas dos copolímeros processados por solução

A estrutura lamelar dos diferentes copolímeros foi obtida por solução, como descrito na parte 3.2. A formação da estrutura lamelar ocorre pela segregação de cada fase devido a temperatura de transição vítrea de cada domínio. Primeiro é segregada o blocos da fase de PS ($T_g \sim 100^\circ C$) e em seguida é segregada a fase PEB ($T_g \sim -50^\circ C$).

A Figura 33 apresenta as curvas de SAXS unidimensionais dos copolímeros com 13 % e 30 % de blocos de PS das amostras preparadas por solução. A Figura 33a apresenta a curva unidimensional para os copolímeros com 13% de blocos de PS, as curvas apresentam uma sequência de picos $1q^*$, $\sqrt{3}q^*$, $\sqrt{7}q^*$ e $\sqrt{9}q^*$, referente à estrutura cilíndrica. Nesse caso a composição dos copolímeros não permite a formação da estrutura lamelar, também pode ocorrer a formação de estruturas metaestáveis.

A Figura 33b apresenta a curva unidimensional para os copolímeros com 30% de blocos de PS. Pode ser vista a sequência de picos nas razões de $1q^*$, $2q^*$, $3q^*$ e $4q^*$, característica da estrutura lamelar. O copolímero em maior estado ordenado é o SEBS-30, pois a curva apresenta picos muito bem definidos. No copolímero SEBS-30-MA a presença do anidrido maleico

aumenta o grau de desordem, dessa forma dificulta a formação das camadas alternadas das fase PS e PEB.

Figura 33 - Curva de SAXS da intensidade em função de q apresentando a sequência de picos referentes à estrutura lamelar (amostras obtidas por solução): a) Copolímero com 13% de blocos de PS; b) Copolímero com 30% de blocos de PS.

Na Tabela 19 estão apresentados os valores do pico de espalhamento de primeira ordem (q^*), a espessura das lamelas ($d_{(100)}$) e a espessura de cada fase (d_{PS} e d_{PEB}), para os copolímeros SEBS-30 e SEBS-30-MA. Para calcular o valor de $d_{(100)}$ foi utilizada a equação 10, apresentada na parte 4.1. O valor da espessura das lamelas ($d_{(100)}$) é a somatória das espessuras dos domínios (PS e PEB), ou seja, a unidade mínima de repetição. Para calcular a espessura dos blocos individuais foram utilizadas as mesmas equações das utilizadas para calcular o diâmetro dos cilindros, porém nesse caso utilizou se como área da fase PS um retângulo.

Tabela 19 - Valores de q^* , $d_{(100)}$ e da espessura de cada fase, para os copolímeros em bloco com estrutura lamelar.

<i>Polímero</i>	<i>q^* (nm^{-1})</i>	<i>$d_{(100)}$ (nm)</i>	<i>d_{PS} (nm)</i>	<i>d_{PEB} (nm)</i>
SEBS-30	0,2344	26,88	6,99	19,89
SEBS-30-MA	0,2355	26,68	6,94	19,74

4.1.4 - Nanocompósitos preparados por solução.

Para estudo dos nanocompósitos com estrutura lamelar foram escolhidos apenas os copolímeros com 30% de PS, pois a estrutura lamelar desses copolímeros é mais estável e possui um maior grau de ordenação. A Figura 34 apresenta as imagens bidimensionais de SAXS dos copolímeros em blocos (SEBS-30 e SEBS-30-MA) e seus nanocompósitos. Pode ser visto que as estruturas não sofrem alinhamento, pois as imagens bidimensionais de SAXS apresentam espalhamentos sem direção preferencial. Na Figura 34b pode ser visto o anel de espalhamento referente a estrutura da argila, Este espalhamento oculta o espalhamento referente a estrutura do copolímero. No caso do SEBS-30-MA/20A o pico do plano (001) não é visto, indicando que este compósito tem estrutura predominantemente esfoliada.

Figura 34 – Imagens bidimensionais de SAXS da superfície: a) SEBS-30, b) SEBS-30/20A, c) SEBS-30-MA e d) SEBS-30-MA/20A.

A Figura 35 apresenta as curvas de SAXS unidimensionais dos nanocompósitos dos copolímeros com 30 % de blocos de PS das amostras preparadas por solução. Pode ser vista a sequência de picos nas razões de q^* , $2q^*$, $3q^*$ e $4q^*$, ou seja, a incorporação de argila mantém a estrutura lamelar. A curva para o compósito SEBS-30/20A apresenta um pico referente ao plano (001) bem pronunciado. A curva unidimensional para o SEBS-30-MA/20A não apresenta o pico de espalhamento da estrutura da argila, confirmando que a estrutura do nanocompósito é predominantemente esfoliada.

Figura 35 - Curvas de SAXS unidimensionais da sequência de picos referentes à estrutura lamelar para nanocompósitos.

A Tabela 20 apresenta os valores do pico de espalhamento de primeira ordem (q^*), a espessura das lamelas ($d_{(100)}$), a espessura de cada fase (d_{PS} e d_{PEB}) e o espaçamento interlamelar da argila.

Tabela 20 - Valores de q^* , $d_{(100)}$, espessura de cada fase e a distância do espaçamento interlamelar para os nanocompósitos.

Polímero	$q^* (nm^{-1})$	$d_{(100)} (nm)$	$d_{PS} (nm)$	$d_{PEB} (nm)$	$d_{(001)} (nm)$
SEBS-30/20A	0,2098	29,95	7,79	22,16	2,55
SEBS-30-MA/20A	0,2243	28,51	7,41	21,10	*

Esses valores foram obtidos da mesma forma como descrito na parte 4.1. No caso de SEBS-30/20A espaçamento interlamelar praticamente não aumenta ($d_{(001)} = 2,46$), indicando que não ocorreu intercalação. Os compósitos apresentam valores maiores da espessura lamelar comparada ao copolímero puro.

4.1.5 – Conclusões parciais

Neste capítulo foram apresentados os resultados sobre a estrutura morfológica dos copolímeros em bloco SEBS com frações de massas de blocos de poliestireno de 13 e 30%. As seguintes conclusões puderam ser feitas.

- ✓ Os copolímeros em bloco (SEBS-30, SEBS-30-MA, SEBS-13/29, SEBS-13/0 e SEBS-13/0-MA) apresentam estrutura hexagonal cilíndrica após o processamento via extrusão.
- ✓ Os copolímeros com 30% de blocos de PS (SEBS-30 e SEBS-30-MA) têm estrutura bem ordenada e alinhada.
- ✓ Os copolímeros que contém 13% de blocos de PS (SEBS-13/29, SEBS-13/0 e SEBS-13/0-MA) não alinham os cilindros durante o processamento.
- ✓ O nanocompósito de matriz SEBS-30 apresentam estrutura predominantemente intercalado com algumas tactóides. Nesse caso as partículas de argila se encontram na fase PS.
- ✓ Os nanocompósitos de matriz SEBS-30-MA têm estrutura predominantemente esfoliada, devido à presença de anidrido maléico no bloco PEB.
- ✓ A presença do anidrido maleico torna o domínio PEB mais polar aumentando a afinidade entre a partícula e a fase PEB.
- ✓ Os compósitos SEBS-13/29/20A e SEBS-13/0/20A apresentam estrutura predominante intercalada com formação de tactóides.
- ✓ A estrutura do nanocompósito SEBS-13/0-MA/20A é predominante esfoliada.
- ✓ Os cilindros dos copolímeros com 13% de blocos de PS não alinham com a incorporação de argila, porém as partículas de argila sofrem orientação na direção do fluxo de extrusão.
- ✓ A estrutura lamelar foi obtida para os copolímeros com 30% de PS através da dissolução do polímero no solvente tolueno.
- ✓ O copolímero em bloco SEBS-30 apresenta estrutura mais ordenada.
- ✓ O nanocompósito obtido pela técnica de solução para a matriz polimérica SEBS-30-MA é predominantemente esfoliada.

4.2 – ESTUDO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO EM FLUXO DE CISALHAMENTO NO REGIME DE VISCOELASTICIDADE LINEAR E VISCOELASTICIDADE NÃO LINEAR DOS COPOLÍMEROS EM BLOCO E DE SEUS NANOCOMPÓSITOS

O subcapítulo 4.2 é dividido em três partes. Na primeira parte é apresentado o estudo do comportamento reológico dos copolímeros com 30% de blocos de PS. Inicialmente são apresentados os ensaios de varredura de tempo, aqui é avaliada a estabilidade estrutural dos copolímeros em bloco e seus nanocompósitos em diferentes concentrações de argila. Séries de ensaios foram realizadas para estudar o alinhamento dos cilindros quando submetidos a alta deformação em fluxo de cisalhamento. Também foi investigada a influência da concentração de argila no alinhamento dos cilindros de PS. Na segunda parte é reportado o comportamento reológico dos copolímeros em bloco com 13 % de blocos de PS. As temperaturas de transição ordem-ordem e ordem-desordem foram identificadas através de ensaios de SAOS. Também foram investigadas as influências da incorporação de argila nas matrizes poliméricas. O capítulo é finalizado com uma conclusão parcial dos resultados apresentados.

4.2.1 – Comportamento reológico dos copolímeros em bloco com 30% de blocos de PS e dos seus nanocompósitos.

Os copolímeros em bloco SEBS-30 e SEBS-30-MA foram submetidos a ensaios de varredura de tempo (*TS*). No ensaio de varredura de tempo as amostras são submetidas a cisalhamento oscilatório em frequência e deformação constantes (no caso do presente trabalho a frequência foi de 0,01 rad/s e deformação no regime de viscoelasticidade linear). Assim, é

possível obter informações sobre a evolução da morfologia e/ou estabilidade térmica em função do tempo.

As Figuras 36 e 37 apresentam as curvas da viscosidade complexa em função do tempo para os copolímeros em bloco SEBS-30 e SEBS-30-MA, respectivamente, e seus nanocompósitos nas diferentes concentrações de argila. A Figura 36 mostra a viscosidade complexa em função do tempo para copolímero em bloco SEBS-30 e seus nanocompósitos. Pode ser visto que a viscosidade do copolímero puro tende permanecer constante durante todo o ensaio. Isso pode indicar que a 200 °C a estrutura dos materiais estudados não se alteram. Os compósitos e o copolímero puro exibem uma viscosidade bem estável ao longo do tempo à temperatura de ensaio.

Os copolímeros SEBS-30 e SEBS-30-MA não possuem temperatura de transição ordem-ordem e a temperatura de transição ordem-desordem é muito próxima da temperatura de degradação. Com a incorporação de argila na matriz polimérica a viscosidade aumenta de forma significativa para o nanocompósito com 7,5% de argila se comparado ao copolímero puro. Para os materiais com 2,5% de argila o comportamento da viscosidade é similar ao copolímero puro. Após obter estabilidade a viscosidade aumenta aproximadamente 11% (SEBS-30/20A – 5%) e 88% (SEBS-30/20A – 7,5%) se comparada ao copolímero puro. A viscosidade complexa permanece constante após um intervalo de tempo de 6 minutos, exceto para o compósito SEBS-30/20A (7,5%). A curva referente ao nanocompósito SEBS-30/20A (7,5%) apresenta uma subida ao longo do ensaio. Nesse caso a maior quantidade de partículas de argila provoca mais interações, mesmo com uma deformação de cisalhamento baixa pode promover o rearranjo das partículas de argila [116].

Figura 36 – Curvas de viscosidade x tempo, obtidas durante o ensaio de varredura de tempo (4 horas de ensaio) SEBS-30 e seus nanocompósitos: $\omega = 0,01(\text{rad/s})$; $\gamma = 0,4 (\%)$; $t = 14400 (s)$, $T = 200^\circ\text{C}$.

Na Figura 37 estão apresentadas as curvas da viscosidade complexa em função do tempo para o copolímero em bloco SEBS-30-MA e seus nanocompósitos com diferentes concentrações de argila. Neste caso a dispersão de argila na matriz polimérica é predominantemente esfoliada e as partículas encontram-se na fase PEB, como já foi apresentado na parte 4.1. Inicialmente, ocorre um aumento da viscosidade complexa dos materiais SEBS-30-MA e SEBS-30-MA/20 (2,5%) em torno de 12 e 45% em um intervalo de tempo de 700 segundos, respectivamente. Após esse intervalo de tempo a viscosidade aumenta suavemente ao longo do tempo de ensaio. Para os nanocompósitos com 5 e 7,5% o aumento inicial é de 29 e 15%, respectivamente, em um intervalo de tempo maior comparado aos outros materiais (1100 segundos). Após a diminuição das flutuações a viscosidade aumenta aproximadamente 129% (SEBS-30-MA/20A – 5%) e 161% (SEBS-30-MA/20A – 7,5%) se comparada ao material puro. A viscosidade complexa não apresenta uma tendência de permanecer constante para todos os materiais, isso pode indicar um processo de rearranjo das camadas individuais de argila [117].

Figura 37 – Curvas de viscosidade x tempo, obtidas durante o ensaio de varredura de tempo (4 horas de ensaio) SEBS-30-MA e seus nanocompósitos: $\omega = 0,01(rad/s)$; $\gamma = 0,4 (\%)$; $t = 14400 (s)$, $T = 200^{\circ}C$

Após os ensaios de varredura de tempo ensaios de cisalhamento oscilatório em grandes amplitudes (LAOS) foram conduzidos no mesmo corpo de prova. Dessa forma, foi avaliada a influência da argila no alinhamento dos cilindros de PS e a concentração de argila. A Figura 38 apresenta o comportamento da viscosidade para o SEBS-30 e seus nanocompósitos nas diferentes concentrações de argila. Pode ser visto que, durante o ensaio de LAOS ocorre uma diminuição da viscosidade em função do tempo para todos os materiais ensaiados. Esse comportamento é denominado tixotrópico.

Os valores da viscosidade variam em função do teor de argila, indicando que ocorre uma possível orientação dos cilindros e das partículas de argila durante a aplicação da alta deformação. Os valores da viscosidade tendem a tornar constantes no fim do ensaio de LAOS, indicando que talvez após 7200 segundos a estrutura do copolímero é orientada na direção do fluxo de cisalhamento.

O alinhamento pode ocorrer devido à capacidade da fase PS de deslizar sobre a fase PEB induzindo o alinhamento na direção do fluxo de cisalhamento. Os corpos de prova foram preparados por prensagem, esse processo pode induzir uma pequena orientação dos cilindros e

das partículas de argila. A orientação que o processo proporciona também irá influenciar no alinhamento da estrutura durante a aplicação do fluxo. No caso do SEBS-30/20A (7,5%) o comportamento da viscosidade é similar se comparado ao do SEBS-30, pode ser que nesse caso algumas partículas que estão orientadas em outras direções dificultam o alinhamento dos cilindros, ou seja, a presença da maior quantidade de partícula de argila aumenta o atrito dificultando a movimentação das moléculas.

Figura 38 – Curva viscosidade complexa vs. tempo dos ensaios de LAOS das amostras SEBS-30 e seus nanocompósitos: $\omega = 1$ (rad/s); $\gamma = 100$ (%); $t = 7200$ (s), $T = 200^\circ\text{C}$.

A Figura 39 apresenta a viscosidade complexa em função do tempo para o SEBS-30-MA e seus nanocompósitos nas diferentes concentrações de argila. Para o copolímero puro e o nanocompósito com 2,5% de argila a viscosidade não tende a tornar-se constante, isso pode indicar que os cilindros têm dificuldade de alinhar. Nesse copolímero o grau de ordenação da estrutura é menor se comparado ao SEBS-30, e consequentemente o deslizamento da fase PS pode ser dificultado. Com a incorporação da argila a viscosidade tende a se manter constante após um dado intervalo de tempo, neste caso as partículas são alinhadas na direção do fluxo de

cisalhamento, e como as partículas estão localizadas na fase PEB as cadeias se mantêm alinhadas durante a aplicação do fluxo de cisalhamento.

Figura 39 - Curva viscosidade complexa vs. tempo dos ensaios de LAOS das amostras SEBS-30-MA e seus nanocompósitos: $\omega = 1$ (rad/s); $\gamma = 100$ (%); $t = 7200$ (s); $T = 200^\circ\text{C}$.

Para analisar o alinhamento após a aplicação da alta deformação foram realizados ensaios de varredura de tempo. As Figuras 40 e 41 apresentam a viscosidade complexa em função do tempo para os copolímeros em bloco e seus nanocompósitos após o alinhamento da estrutura. A Figura 40 mostra que a viscosidade do nanocompósito SEBS-30/20A 7,5%, pode ser visto que a viscosidade continua sendo maior se comparada ao SEBS-30. No caso do SEBS-30 /20A (5%) a viscosidade é similar ao SEBS-30. Porém, para todas as amostras a viscosidade é inferior àquela observada antes do ensaio de LAOS, como mostrado na Figura 36, o que pode indicar que os materiais estão com a estrutura mais orientada.

Figura 40 - Curvas de viscosidade complexa x tempo obtidas durante o ensaio de varredura de tempo (4 horas de ensaio) após o alinhamento com o ensaio de LAOS SEBS-30 e seus nanocompósitos: $\omega = 0,01(\text{rad/s})$; $\gamma = 0,4 (\%)$; $t = 14400 (\text{s})$; $T = 200^\circ\text{C}$.

A Figura 41 apresenta a viscosidade complexa do copolímero SEBS-30-MA e seus nanocompósitos em função do tempo. Assim como no caso das amostras do copolímero SEBS-30, a viscosidade após o ensaio de LAOS diminui consideravelmente. Essa diminuição é promovida pelo alinhamento estrutural dos cilindros e das nanopartículas de argila. Como durante o ensaio de LAOS, as amostras de SEBS-30-MA puro e com 2,5% 20A tiveram grande redução de viscosidade pelo alinhamento estrutural, a diferença entre suas curvas de viscosidade durante a varredura de tempo e as das amostras com concentrações de 5 e 7,5% aumentou significativamente. O resultado do ensaio de varredura de tempo também mostra (Figura 41) que as amostras que tiveram maior redução de viscosidade, SEBS-30-MA e SEBS-30-MA+20A (2,5%) exibem aumento da viscosidade em função do tempo, que pode indicar parte dos cilindros não foram orientados.

Figura 41 - Curvas de viscosidade complexa vs. tempo obtidas durante o ensaio de varredura de tempo (4 horas de ensaio) após o alinhamento com o ensaio de LAOS SEBS-30-MA e seus nanocompósitos: $\omega = 0,01(\text{rad/s})$; $\gamma = 0,4 (\%)$; $t = 14400 \text{ (s)}$, $T = 200^\circ\text{C}$.

Os ensaios de cisalhamento oscilatório em pequenas amplitudes também são uma ferramenta para obter informações sobre a estrutura morfológica dos copolímeros tribloco e a influência da incorporação de argila na microestrutura do copolímero em bloco. Ainda permitem avaliar o tipo de dispersão da argila na matriz polimérica. Para avaliar o comportamento viscoelástico dos copolímeros com 30% de blocos de PS com a incorporação de argila, ensaios de cisalhamento oscilatório em pequenas amplitudes (SAOS) foram conduzidos à temperatura de 200°C . As Figuras 42 e 43 apresentam o módulo de armazenamento (G') para os copolímeros em bloco SEBS-30 e SEBS-30-MA, respectivamente, e seus nanocompósitos em diferentes concentrações de argila (2,5; 5; 7,5 %).

Figura 42 - Curvas de módulo de armazenamento (G') vs. frequência angular (ω) dos ensaios de SAOS à temperatura de 200°C para o copolímero em bloco SEBS-30 e seus nanocompósitos com diferentes concentrações.

Na Figura 42 pode ser visto que o perfil das curvas do módulo de armazenamento é semelhante em todos os materiais testados, principalmente em altas frequências. Para baixas frequências os valores do módulo de armazenamento (G') dos nanocompósitos SEBS-30/20A são mais elevados se comparados ao SEB-30 puro. Isso indica uma boa afinidade da matriz polimérica com as partículas de argila e a provável formação de uma rede de percolação entre as nanopartículas, impedindo a total relaxação do material (comportamento não terminal).

Figura 43 – Curvas de módulo de armazenamento (G') vs. frequência angular (ω) dos ensaios de SAOS à temperatura de 200°C para o copolímero em bloco SEBS-30-MA e seus nanocompósitos com diferentes concentrações.

A Figura 43 apresenta o módulo de armazenamento do copolímero modificado com anidrido maleico (SEBS-30-MA) e seus nanocompósitos. Pode ser visto que os valores de G' são superiores se comparados ao SEBS-MA puro (todas as frequências do ensaio). Esse comportamento pode indicar uma melhor interação entre a superfície da argila e o copolímero em bloco, certamente promovida pela presença de anidrido maleico na fase PEB. A presença do anidrido maleico torna o domínio PEB mais polar aumentando a afinidade entre a partícula e a fase PEB. Essa mudança faz com que ocorra a esfoliação da estrutura da argila, sendo possível obter uma dispersão homogênea na matriz polimérica. Os resultados apresentados nessa parte corroboram o que foi apresentado na parte 4.1.

4.2.2 – Estudo do Comportamento dos Copolímero em Bloco (13% PS) e nanocompósitos no Fluxo de Cisalhamento.

Como apresentado na parte 2.4, os copolímeros em bloco podem sofrer transição morfológica com a influência da temperatura. Alguns copolímeros em bloco possuem temperaturas de transição ordem-ordem e ordem-desordem. A temperatura de transição de ordem-desordem é definida como a temperatura em que a separação de microfase desaparece formando uma mistura homogênea das cadeias que constituem copolímero em bloco. A temperatura de ordem-ordem pode ser definida como a temperatura na qual o copolímero transforma a sua estrutura morfológica (lamelar-cilíndrica ou cilíndrica-esférica). Muitos trabalhos [118, 119, 120, 121] foram elaborados para avaliar as temperaturas de transição ordem-ordem e ordem-desordem. Cada tipo de copolímero apresenta um comportamento viscoelástico que pode ser influenciado com a fração volumétrica, peso molecular, comportamento termodinâmico, presença de dibloco, isotropia e anisotropia, entre outros fatores.

Os copolímeros aqui estudados com 30% de domínios de PS possuem morfologia cilíndrica e estável. Esses materiais não apresentam temperatura de transição ordem-ordem e a temperatura de transição ordem-desordem é muito elevada. Já os copolímeros com 13% de blocos de PS têm a capacidade de transformação de fase. A temperatura de transição ordem-ordem pode ser determinada através de ensaio de cisalhamento oscilatório em pequenas amplitudes (SAOS). Quando o copolímero é testado nesse tipo de ensaio em diferentes temperaturas, pode ser visto que em baixa frequência cada tipo de estrutura presente possui uma inclinação terminal, como foi apresentado na parte 2.4.

- ✓ Estrutura cúbica de corpo centrado: Inclinação tende a zero.
- ✓ Estrutura hexagonal cilíndrica: Inclinação aproximadamente 1/3.
- ✓ Estrutura lamelar: Inclinação próximo de 1/2.
- ✓ Estrutura desordenada: Inclinação igual a 2.

Uma forma de comparar as curvas de SAOS ensaiadas em diferentes temperaturas é a obtenção de uma curva-mestra, partindo do princípio de superposição tempo-temperatura (TTS). Nesse caso, as curvas obtidas a parti dos ensaios de SAOS são deslocadas na horizontal para que elas se sobreponham em regiões de altas frequências. Para se obter a curva TTS

primeiramente calcula-se o fator de deslocamento (a_t) para cada curva obtida em dada temperatura [122].

A Figura 44 apresenta as curvas do módulo de armazenamento em função da frequência. Cada curva foi obtida para diferentes temperaturas e deslocadas formando a curva TTS para o copolímero em bloco SEBS-13/29. Pode ser visto que, em altas frequências, as curvas se sobrepõem muito bem. Em baixas frequências a inclinação terminal é distinta para cada temperatura. É na região em baixas frequências que é possível obter informações sobre a microestrutura dos copolímeros. É possível ver que para temperatura de 130 °C o módulo de armazenamento a baixa frequência praticamente não varia em função da frequência (inclinação tende a zero). Isto pode indicar que, nessa temperatura o copolímero possui estrutura esférica em arranjo cúbico de faces centradas. A 140 °C a curva apresenta uma inclinação, ou seja, a inclinação terminal é em torno de 0,2, característico de estruturas cilíndricas. Esse comportamento pode indicar que a temperatura de transição ordem-ordem desse copolímero está entre 130-140°C. As curvas de SAOS para todos os copolímeros com 13% de blocos de PS nas diferentes temperaturas podem ser vistas no Apêndice A.

Figura 44 – Ensaio de SAOS - a) $G' \times \omega a_t$ para diferentes temperaturas do copolímero SEBS-13/29, curva obtida pelo princípio de superposição.

O corpo de prova após um recozimento de 7 horas na temperatura de 130 °C foi congelado e analisado pela técnica de SAXS. A Figura 45 apresenta a curva unidimensional de SAXS dessa amostra (SEBS-13/29). Essa curva apresenta uma sequência de picos nas razões de $1q^*$, $\sqrt{2}q^*$, $\sqrt{3}q^*$, $\sqrt{4}q^*$, $\sqrt{6}q^*$, $\sqrt{9}q^*$ e $\sqrt{11}q^*$, os picos são correspondentes aos planos (110), (200), (211), (220), (310), (222) e (321), respectivamente, característicos de copolímeros com estrutura esférica em arranjo cúbico de corpo centrado. O resultado de SAOS indica que a estrutura desse copolímero é esférica e esta estrutura é confirmada com as análises de SAXS.

Figura 45 - Curva de SAXS do corpo de prova das amostras do copolímero SEBS-13/29 após o ensaio de SAOS.

Os copolímeros SEBS-13/0 e SEBS-13/0-MA são materiais pouco conhecidos. Estes são polímeros semelhantes ao SEBS-13/29, porém não possuem diblocos em sua estrutura. O comportamento da viscosidade complexa em função da frequência desses copolímeros pode ser visto na Figura 46. Os resultados indicam que para baixas frequências a viscosidade do copolímero SEBS-13/0 é maior se comparada aos outros copolímeros.

Figura 46 – Curvas da viscosidade complexa dos ensaios de SAOS à temperatura de 130°C dos copolímeros SEBS-13/29, SEBS-13/0 e SEBS-13/0-MA.

A Figura 47 apresenta a curva de TTS para o SEBS-13/0, obtida a partir das curvas de SAOS em diferentes temperaturas (130 - 200 °C). Para altas frequências as curvas se sobrepõem da mesma forma como apresenta o copolímero SEBS-13/29. Os valores das inclinações da curva (baixas frequências) estão apresentados na Tabela 21.

Figura 47 – Curvas TTS para o copolímero em bloco SEBS-13/0.

Esse copolímero (SEBS-13/0) tem temperatura de transição ordem-ordem entre as temperaturas 150-160°C, pois nessa apresenta inclinação tendendo a zero. Na faixa de temperatura de 160-180 °C o copolímero possui estrutura cilíndrica e acima de temperatura de 190 °C o copolímero está em estado de desordem, sendo próximo a esta temperatura a transição ordem-desordem.

Tabela 21 – Valores da inclinação e as possíveis morfologias nas diferentes temperaturas para o copolímero SEBS-13/0.

<i>Temperatura de ensaio (°C)</i>	<i>α (SEBS-13/0)</i>	<i>Morfologia</i>
130	0,09	Esférica
140	0,08	
150	0,08	
160	0,34	Cilíndrica
170	0,68	
180	0,83	
190	1,90	Desordenada
200	1,91	

As temperaturas de transição do copolímero modificado com anidrido maleico (SEBS-13/0-MA) também foram avaliadas, a curva TTS para esse material está apresentada na Figura 48. No caso do copolímero em bloco SEBS-13/0-MA não é possível identificar uma temperatura de transição ordem-ordem. Esse resultado pode ser relacionado com uma diminuição da mobilidade dos blocos de poliestireno. Pode ser que a presença do anidrido maleico na fase etileno-butileno dificulta o equilíbrio, ou seja, a curvatura interfacial não é suficiente para a formação das esferas de poliestireno. É provável também que a estrutura do copolímero quando submetido ao cisalhamento em baixas temperaturas apresente forma de “vermes”, como reportado por alguns autores [120, 121]. A temperatura de transição ordem-desordem está na faixa de temperatura 180 - 190 °C, menor se comparada com o copolímero SEBS-13/0. Os valores das inclinações (baixas frequências) das curvas obtidas nos ensaios de SAOS na faixa de temperatura 130 – 200°C e as possíveis estruturas morfológicas estão apresentados na Tabela 22.

Figura 48 - Curvas TTS para o copolímero em bloco SEBS-13/0-MA.

Tabela 22 - Valores da inclinação e as possíveis morfologias nas diferentes temperaturas para o copolímero SEBS-13/0-MA.

<i>Temperatura de ensaio</i> (°C)	α (SEBS-13/0-MA)	<i>Morfologia</i>
130	0,45	Cilíndrica
140	0,55	
150	0,76	
160	0,78	
170	0,81	
180	0,97	Cilíndrica com flutuações
190	1,92	Desordenada
200	2,01	

As Figuras 49, 50 e 51 apresentam o comportamento do módulo de armazenamento em função da frequência dos SEBS-13/29, SEBS-13/0 e SEBS-13/0-MA, respectivamente, comparados aos nanocompósitos em diferentes temperaturas. Na Figura 49 são apresentadas as curvas de G' em função da frequência em duas temperaturas de ensaio (130 °C, estrutura esférica, e 150 °C, estrutura cilíndrica), pode ser visto que com a incorporação de argila a morfologia do copolímero não modifica.

Figura 49 – Curvas de G' em função da frequência obtidas dos ensaios de SAOS nas temperaturas 130 e 150 °C para o SEBS-13/29 e o nanocompósito SEBS-13/29/20A.

Capítulo 4

Na Figura 50 são apresentadas as curvas de G' em função da frequência em duas temperaturas de ensaio, 140 °C (estrutura esférica) e 160 °C (estrutura cilíndrica), do compósito SEBS-13/0/20A comparado ao copolímero puro SEBS-13/0. Na Figura 50 pode ser visto que com a incorporação de argila a estrutura morfológica do copolímero ensaiado da 140°C não modifica. Já no caso dos ensaios realizados à 160 °C a estrutura tende a apresentar um comportamento semelhante ao comportamento do copolímero puro (SEBS-13/0) ensaiado a 140°C, ou seja, a incorporação da argila induz a uma transição morfológica do copolímero para temperaturas menores se comparada ao copolímero puro.

Figura 50 – Curvas de G' em função da frequência obtidas dos ensaios de SAOS nas temperaturas 140 e 160 °C para o SEBS-13/0 e o nanocompósito SEBS-13/0/20A.

Figura 51 – Curvas de G' em função da frequência obtidas dos ensaios de SAOS nas temperaturas 140 e 160 °C para o SEBS-13/0-MA e o nanocompósito SEBS-13/0-MA/20A.

Na Figura 51 são apresentadas as curvas de G' em função da frequência em duas temperaturas de ensaio, 140 e 160 °C (em ambas as temperaturas estrutura cilíndrica). Nesse caso pode ser visto que em todas as frequências o módulo de armazenamento do nanocompósito SEBS-13/0-MA/20A é maior se comparado com o copolímero puro, indicando que a presença do anidrido maleico provoca uma melhor dispersão das nanopartículas na fase PEB. Também pode ser visto que a estrutura morfológica não modifica com a adição de argila. Neste caso a incorporação da argila não induz a uma transição morfológica do copolímero.

4.2.3 – Conclusão Parcial

Os copolímeros aqui estudados apresentam comportamentos reológicos distintos. Os copolímeros com 30% de blocos de PS não possuem temperatura de transição ordem-ordem, temperatura de transição ordem-desordem muito elevada e boa estabilidade morfológica. Com a incorporação de argila na matriz polimérica este comportamento não modifica, porém afeta no alinhamento dos cilindros quando submetidos a alta deformação de cisalhamento.

Capítulo 4

Os copolímeros com 13% de blocos de PS apresentam diferentes temperaturas de transição ordem-ordem e ordem-desordem. No caso do copolímero modificado com anidrido maleico não apresenta T_{OOT} . Os detalhes dos principais resultados dos copolímeros em bloco são reportados a seguir:

Copolímeros SEBS-30 e SEBS-30-MA:

- Os copolímeros SEBS-30 e SEBS-30-MA apresentam estrutura morfológica bem estável;
- Após a aplicação de cisalhamento com alta deformação os cilindros e as partículas são orientados na direção do fluxo de cisalhamento;
- No caso do SEBS-30-MA a incorporação de argila facilita o alinhamento das cadeias poliméricas;
- Com o alinhamento da estrutura a viscosidade dos materiais aumenta significativamente principalmente para os nanocompósitos de concentrações de 5 e 7,5%;
- A presença de anidrido maléico aumenta a interação das nanopartículas com a matriz polimérica.

Copolímeros SEBS-13/29, SEBS-13/0 e SEBS-13/0-MA:

- A temperatura de transformação ordem-ordem do copolímero SEBS-13/29 está entre as temperaturas 130-140°C.
- O resultado de SAXS confirma a estrutura esférica.
- Para o copolímero sem dibloco (SEBS-13/0) a temperatura de transição ordem-ordem está entre as temperaturas 140 – 150°C e temperatura de transição ordem-desordem é em torno de 200 °C.
- O copolímero SEBS-13/0-MA não apresenta temperatura de transição ordem-ordem, em temperaturas abaixo da temperatura de transição ordem-desordem ($T_{ODT} = 180^{\circ}\text{C}$) a estrutura se mantém hexagonal.
- A estrutura morfológica dos copolímeros SEBS-13/29 e SEBS-13/0-MA não modifica com a incorporação de argila.
- A temperatura de transição ordem-ordem do copolímero SEBS-13/0 pode ser modificada com a incorporação de argila.

4.3 – ESTUDO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO EM FLUXO ELONGACIONAL DOS COPOLÍMEROS EM BLOCO E SEUS NANOCOMPÓSITOS

O subcapítulo 4.3 apresenta o comportamento reológico em fluxo elongacional dos copolímeros em bloco e seus nanocompósitos para as diferentes estruturas (cilíndrica e lamelar). Na primeira parte são reportados os resultados obtidos para os copolímeros SEBS-30 e SEBS-30-MA e seus nanocompósitos processados via extrusão. Nesta primeira parte também são avaliados os efeitos da concentração de argila durante os ensaios reológicos em fluxo elongacional. Na segunda parte é avaliado o comportamento reológico em fluxo elongacional dos copolímeros SEBS-13/29, SEBS-13/0 e SEBS-13/0-MA e compósitos obtidos por extrusão. Na terceira parte são reportados os resultados reológicos obtidos para os materiais com estrutura lamelar. O capítulo é finalizado com uma conclusão parcial dos resultados obtidos.

4.3.1 – Estudo das propriedades reológicas em fluxo elongacional de copolímeros em bloco e nanocompósitos obtidos por extrusão com estrutura anisotrópica.

Nesta parte é apresentado o comportamento reológico em fluxo elongacional dos copolímeros em bloco com 30% de blocos de PS para diferentes concentrações de argila. Os corpos de prova foram cortados em dois sentidos, como detalhados na parte 3.3.2:

- ✓ *Direção longitudinal:* Direção de ensaio é paralela à direção de orientação dos cilindros.
- ✓ *Direção transversal:* Direção de ensaio é perpendicular à direção de orientação dos cilindros.

Longitudinal

A Figura 52 apresenta os resultados dos ensaios reológicos em fluxo elongacional para os copolímeros SEBS-30 e SEBS-30-MA e seus nanocompósitos com diferentes concentrações de argila na direção longitudinal. As curvas apresentam a viscosidade elongacional em função do tempo, para cinco taxas de deformação distintas ($0,01$; $0,1$; 1 ; $8,5$ e 20 s^{-1}). Em trabalho anterior foi estudada a influência da adição de argila em copolímeros em bloco no comportamento reológico em fluxo elongacional com relação à direção de orientação dos cilindros [85]. Foi mostrado que nos ensaios realizados na direção longitudinal a argila incorporada na matriz polimérica não interfere no comportamento reológico. A Figura 52a apresenta o comportamento reológico em fluxo elongacional para o copolímero SEBS-30, pode ser visto que a concentração de argila pouco afeta a viscosidade elongacional. O comportamento neste caso pode indicar que as propriedades reológicas no fluxo elongacional são governadas pelos cilindros de PS. Como comentado na parte 4.2, a fase PS pode deslizar sobre a fase PEB induzindo o alinhamento dos domínios de poliestireno. Nesse caso a presença da argila não interfere no movimento das cadeias da fase de PS. Para o nanocompósito SEBS-30/20A (7,5%) a viscosidade elongacional é maior se comparada ao copolímero puro, neste caso a maior concentração de partículas de argila torna o polímero mais viscoso dificultando a movimentação das cadeias polimérica durante o fluxo elongacional.

Figura 52 - Curvas de viscosidade elongacional em função do tempo das amostras ensaiadas na direção longitudinal: a) SEBS-30 e seus nanocompósitos; b) SEBS-30-MA e seus nanocompósitos.

Capítulo 4

A Figura 52b apresenta o comportamento reológico em fluxo elongacional do copolímero SEBS-30-MA e seus nanocompósitos. Com a incorporação de argila a viscosidade elongacional aumenta se comparada ao copolímero puro. Todavia, a viscosidade elongacional não aumenta com o aumento da concentração de argila. A diferença observada entre os copolímeros puros e nanocompósitos pode indicar que as partículas de argila juntamente com os cilindros são orientados no sentido da extensão. Contudo, o teor de argila na matriz polimérica não influencia na viscosidade elongacional, este efeito pode ser devido ao tipo de estrutura do nanocompósito (esfoliada).

Após os testes reológicos em fluxo elongacional os corpos de prova foram congelados e a evolução morfológica das amostras foi analisada pela técnica de SAXS. Para essas análises foram escolhidas amostras ensaiadas em duas taxas de deformação ($0,01$ e 20 s^{-1}). Na taxa de deformação $0,01 \text{ s}^{-1}$ os cilindros têm tempo suficiente para esticar na direção de ensaio. Na taxa de deformação 20 s^{-1} o tempo de ensaio é muito curto e os cilindros não têm tempo de ter orientação total durante a deformação. Para melhor avaliar este comportamento de alinhamento dos cilindros durante o ensaio elongacional foi calculado o parâmetro de ordem (f) [123], este valor é determinado através da equação matemática, apresentada na equação 16.

$$f = \frac{3\langle \cos^2 \beta \rangle - 1}{2} = \frac{\int I(\beta) |\sin \beta| \left(\frac{3}{2} \cos^2 \beta - \frac{1}{2} \right) d\beta}{\int I(\beta) |\sin \beta| d\beta} \quad \text{Eq. 16}$$

Em que β representa o ângulo entre o eixo dos cilindros e a direção de extensão e $I(\beta)$ é a distribuição de intensidade na direção azimutal. Dependendo do valor do parâmetro de ordem é possível identificar o sentido de orientação dos cilindros com relação à direção de ensaio.

- ✓ Se o parâmetro de ordem (f) estiver em torno de $-1/2$ ($-0,5$) indica que os cilindros estão alinhados perpendicularmente à direção de extensão.

- ✓ Se os cilindros não estão orientados em uma direção preferencial (direções aleatórias) o parâmetro de ordem (f) tende a 0 (zero).

- ✓ Se o parâmetro de ordem (f) estiver próximo a 1, indica que os cilindros estão orientados paralelos à direção de extensão.

A Figura 54 apresenta o parâmetro de ordem em função da deformação de Hencky para o copolímero SEBS-30 e seus nanocompósitos, para duas taxas de deformação ($0,01$ e 20 s^{-1}). Os picos analisados são referentes à estrutura do copolímeros, como mostra a imagem bidimensional de SAXS da Figura 53. As imagens bidimensionais de SAXS referente ao mapeamento dos corpos de prova dos ensaios reológicos em fluxo elongacional de todas as amostras estão apresentados no Apêndice B.

Figura 53 – Imagem bidimensional de SAXS dos corpos de prova ensaiado na direção longitudinal SEBS-30 / 20A (7,5%) para deformação de Hencky zero.

Na Figura 54 pode ser visto que para deformação de Hencky zero (antes de sofrer deformação elongacional) o copolímero puro tem valor de f muito próximo a 1, indicando que os cilindros são orientados após extrusão, como apresentado na parte 4.1. Com o aumento da concentração de argila f tende a diminuir. Contudo, isso não indica que os cilindros estão menos orientados. A diminuição do valor de f para o compósito SEBS-30/20A (7,5%) pode indicar que o alinhamento dos cilindros durante a extrusão é facilitado com a adição de nanopartículas.

A Figura 54a mostra os valores de f para a taxa de deformação $0,01 \text{ s}^{-1}$. Pode ser visto que os cilindros do copolímero puro continuam orientados na direção de teste durante a deformação. No caso dos nanocompósitos, pode ser visto que o parâmetro de ordem diminui em uma dada deformação. Para deformações de Hencky maiores que 0,8 os valores de f tendem a se aproximar a 1.

A Figura 55 apresenta o parâmetro de ordem para a estrutura da argila. Como foi apresentado na parte 4.1 as partículas estão orientadas paralelas ao plano de extrusão, devido a isso na deformação de Hencky zero o valor de f está próximo de zero, pode ser visto que para taxa de deformação ($0,01 \text{ s}^{-1}$) f tende a 1. Isso pode indicar que ambas as fases (partículas de argila e cilindros) alinham na direção de extensão para taxa de deformação $0,01 \text{ s}^{-1}$. Para taxa de deformação 20 s^{-1} , as partículas de argila não têm tempo suficiente de girar na direção de ensaio.

Figura 54 - Curvas do parâmetro de ordem (calculado a partir da distribuição da intensidade azimutal) em função da deformação de Hencky para o copolímero SEBS-30 e nanocompósitos: a) Taxa deformação $0,01 \text{ s}^{-1}$; b) Taxa deformação 20 s^{-1} .

A Figura 54b apresenta o parâmetro de ordem em função da deformação de Hencky para os ensaios realizados na taxa de deformação 20 s^{-1} , pode ser visto que conforme ocorre o aumento da deformação o parâmetro de ordem diminui, principalmente para o copolímero puro. No caso do nanocompósito SEBS/20A (2,5%) o parâmetro de ordem permanece quase que inalterado. Esse resultado pode indicar que a argila fixa a orientação durante o ensaio para a taxa de deformação 20 s^{-1} . Nas concentrações de 5 e 7,5% os valores do parâmetro de ordem diminuem, indicando que a maior concentração de partículas de argila mantem menos o alinhamento dos cilindros. Este efeito também pode ser um reflexo das partículas que não estão alinhadas e ao começar a alinhar na direção de ensaio o corpo de prova rompe. Como pode ser visto na Figura 55 para taxa de deformação 20 s^{-1} , as partículas de argila têm dificuldade de orientação na direção de ensaio. Nesse caso o parâmetro de ordem permanece em torno de zero.

Figura 55 - Curvas do parâmetro de ordem (calculado a partir da distribuição da intensidade azimutal do pico referente a estrutura da argila) em função da deformação de Hencky para os nanocompósitos SEBS-30 / 20A (5 e 7,5%).

A Figura 56 apresenta o parâmetro de ordem em função da deformação de Hencky para o copolímero SEBS-30-MA e seus nanocompósitos, em diferentes taxas de deformação ($0,01$ e 20 s^{-1}). Pode ser visto que o parâmetro de ordem para deformação zero (deformação de

Hencky = 0) para o copolímero SEBS-30-MA puro é menor se comparado ao copolímero sem a presença de anidrido maleico.

A Figura 56a mostra os valores do parâmetro de ordem em função da deformação de Hencky para o copolímero SEBS-30-MA. Nesse caso não é possível avaliar o comportamento das partículas de argila, pois as imagens bidimensionais de SAXS não apresentam o pico referente a estrutura da argila. Os efeitos que ocorrem na matriz modificada com anidrido maleico são similares aos copolímeros SEBS-30. A Figura 56b apresenta os resultados para taxa de deformação 20 s^{-1} : o comportamento dos materiais modificado é similar ao SEBS-30.

Figura 56 - Curvas do parâmetro de ordem (calculado a partir da distribuição da intensidade azimutal) em função da deformação de Hencky para o copolímero SEBS-30-MA e nanocompósitos: a) Taxa deformação $0,01 \text{ s}^{-1}$; b) Taxa deformação 20 s^{-1} .

Transversal

A Figura 57 apresenta o comportamento reológico no fluxo elongacional do SEBS-30 e SEBS-30-MA e dos seus nanocompósitos na direção transversal. As curvas apresentam a viscosidade elongacional em função do tempo, para cinco taxas de deformação diferentes ($0,01$; $0,1$; 1 ; $8,5$ e 20 s^{-1}). A Figura 57a apresenta o comportamento reológico do copolímero SEBS-30 e seus nanocompósitos, nesse caso a presença da argila influencia no comportamento reológico em fluxo elongacional, pois pode ser visto que a viscosidade elongacional dos nanocompósitos SEBS-30/20A na direção transversal aumenta com o aumento da concentração de argila. A Figura 57b apresenta o comportamento reológico do copolímero SEBS-30-MA e seus nanocompósitos, nesse caso viscosidade elongacional dos nanocompósitos SEBS-30-MA/20A é maior se comparada ao copolímero puro, porém entre os nanocompósitos não ocorre variação da viscosidade elongacional.

Figura 57 - Curvas de viscosidade elongacional em função do tempo para as amostras ensaiadas na direção transversal: a) SEBS-30 e seus nanocompósitos; b) SEBS-30-MA e seus nanocompósitos.

Capítulo 4

O perfil da curva de todos os materiais é muito semelhante, pode ser visto que no início do estiramento a viscosidade elongacional aumenta, em seguida ocorre uma suave queda da viscosidade elongacional. Em um determinado instante a viscosidade aumenta até ocorrer o rompimento do corpo de prova, este efeito é bem visível principalmente para os ensaios de taxas de deformação 0,01; 0,1 e 1 s⁻¹. Isso pode indicar que inicialmente o comportamento da fase borrachosa (blocos PEB) é predominante e o aumento da viscosidade elongacional é um reflexo do comportamento rígido dos blocos de PS. Este fenômeno foi também atribuído a rotação dos cilindros de PS [85].

Para avaliar o efeito da concentração da argila na rotação dos cilindros, curvas do ângulo de rotação em função da deformação de Hencky para os nanocompósitos dos copolímeros SEBS-30 e SEBS-30-MA foram obtidas para as taxas de deformação 0,01 e 20 s⁻¹, as curvas estão apresentadas nas Figuras 58 e 59, respectivamente.

Figura 58 - Curva do ângulo de rotação em função da deformação de Hencky para as amostras ensaiadas na direção transversal: a) SEBS-30 e seus nanocompósitos ($0,01 \text{ s}^{-1}$); b) SEBS-30 e seus nanocompósitos (20 s^{-1}).

A Figura 58a apresenta o ângulo de rotação em função da deformação de Hencky para o copolímero SEBS-30 e seus nanocompósitos para a taxa de deformação $0,01 \text{ s}^{-1}$. O efeito de reorientação pode ser confirmado por essas curvas, pois para a deformação de Hencky igual a zero o ângulo é 0° , com o aumento da deformação o ângulo de rotação tende a 90° . Para as amostras com maior concentração de argila os cilindros tendem a rotação de 90° para deformação de Hencky menores. Também pode ser visto que, quando a deformação de Hencky está na faixa de 0,1 - 0,4 inicia-se o processo de rotação dos cilindros e das partículas, este efeito pode causar um pequeno desalinhamento nessa região do corpo de prova. Nas regiões próximas à ruptura a maior parte dos cilindros estão reorientados na direção de ensaio.

A Figura 58b apresenta o ângulo de rotação em função da deformação de Hencky para o copolímero SEBS-30 e seus nanocompósitos para a taxa de deformação 20 s^{-1} , pode ser visto que o copolímero puro e o SEBS-30/20A (2,5%) não sofrem rotação completa. Para maiores concentrações de argila os cilindros dos copolímeros inicia o realinhamento com deformações de Hencky menores e a maior parte dos cilindros tende a uma rotação de 90° .

Figura 59 – Curva do ângulo de rotação em função da deformação de Hencky para as amostras ensaiadas na direção transversal e taxas de deformação $0,01 \text{ s}^{-1}$: a) SEBS-30-MA e seus nanocompósitos ($0,01 \text{ s}^{-1}$); b) SEBS-30-MA e seus nanocompósitos (20 s^{-1}).

Capítulo 4

A Figura 59a apresenta o ângulo de rotação em função da deformação de Hencky para o copolímero SEBS-30-MA e seus nanocompósitos para a taxa de deformação $0,01 \text{ s}^{-1}$. Assim como ocorre no copolímero SEBS-30 os cilindros do copolímero SEBS-30-MA não completam a rotação de 90° . Todavia uma rotação completa acontece quando argila é adicionada no copolímero. Nesse caso o processo de rotação dos cilindros inicia-se na faixa de deformação de Hencky 0,2 - 0,6 aumentando com a concentração de argila.

O aumento da deformação para o início do processo de reorientação pode ser devido a argila estar localizada na fase PEB, pois quando os cilindros são forçados a reorientar através do deslizamento as partículas que estão presentes na fase PEB dificultam a movimentação das cadeias. O comportamento para alta taxa de deformação dos copolímeros modificados é similar ao copolímero SEBS-30. A reorientação dos cilindros também pode ser avaliada pelo parâmetro de ordem (f), as curvas corroboram com as curvas de rotação dos cilindros em função da deformação de Hencky, as curvas estão apresentadas no Apêndice B.

A Figura 60 apresenta o parâmetro de ordem referente à estrutura da argila dos nanocompósitos SEBS-30 / 20A (5 e 7,5%) ensaiados na direção transversal. Pode ser visto que o valor de f aumenta para maiores deformações de Hencky em ambas as taxas de deformação ($0,01$ e 20 s^{-1}). Isso pode indicar que as placas de argila auxiliam na reorientação dos cilindros, principalmente para altas taxas de deformação.

Figura 60 - Curvas do parâmetro de ordem (calculado a partir da distribuição da intensidade azimutal do pico referente a estrutura da argila) em função da deformação de Hencky para os nanocompósitos SEBS-30 / 20A (5 e 7,5%) dos ensaios realizados na direção transversal.

4.3.2 – Estudo das propriedades reológicas em fluxo elongacional de copolímeros e nanocompósitos obtidos por extrusão sem alinhamento preferencial

Nesta parte são apresentados os resultados do comportamento reológico dos copolímeros em bloco com 13% de blocos de PS. Como visto na parte 4.1 esses materiais formam estrutura hexagonal cilíndrica, porém os cilindros não se alinham durante o processamento via extrusão. A Figura 61 apresenta a viscosidade elongacional em função do tempo para o copolímero SEBS-13/29 ensaiado em duas direções (transversal e longitudinal), para cinco taxas de deformação ($0,01$; $0,1$; 1 ; 10 e 20 s^{-1}). Pode ser visto que o comportamento reológico em ambas as direções são idênticos. As curvas dos copolímeros SEBS-13/0 e SEBS-

13/0-MA têm o mesmo comportamento nas duas direções e não foram aqui reportadas, pois não é observado alinhamento da estrutura do copolímero na direção de extrusão, como foi apresentado da parte 4.1.

Figura 61 – Curvas de viscosidade elongacional em função do tempo dos copolímeros SEBS com 13 % de PS com temperatura de ensaio 120 °C. O copolímero SEBS-13/29 em duas direções (transversal e longitudinal).

A Figura 62 apresenta as curvas da viscosidade elongacional em função do tempo para os copolímeros SEBS-13/29, SEBS-13/0 e SEBS-13/0-MA. Os materiais foram ensaiados na direção transversal para cinco taxas de deformação (0,01; 0,1; 1; 10 e 20 s⁻¹). Nos copolímeros SEBS-13/29 e SEBS-13/0-MA é observado um aumento exponencial da viscosidade no final da curva, este aumento pode ser associado a não ruptura do corpo de prova ao final do ensaio. O copolímero SEBS-13/0 tem a viscosidade elongacional maior se comparada aos outros copolímeros. Os materiais SEBS-13/29 e SEBS-13/0-MA apresentam perfil de curva muito semelhantes. O comportamento da fase borrachosa dos blocos de PEB é dominante na resposta do comportamento reológico para desses copolímeros. Para melhor avaliar o comportamento

da fase foi feito um mapeamento estrutural ao longo do corpo de prova, como descrito na parte 3.3.

Figura 62 - Curvas de viscosidade elongacional em função do tempo dos copolímeros SEBS com 13 % de PS com temperatura de ensaio 120 °C (SEBS-13/29, SEBS-13/0 e SEBS-13/0) na direção transversal.

A Figura 63 mostra as imagens bidimensionais de SAXS das amostras SEBS-13/29, SEBS-13/0 e SEBS-13/0-MA para diferentes deformações de Hencky. É possível ver que nas diferentes deformações de Hencky os picos de espalhamento referente a estrutura do copolímero não modificado (seta azul), ou seja, o espalhamento permanece isotrópico independente da deformação. A diminuição do espalhamento pode ser relacionado a espessura da região analisada.

Figura 63 - Resultados de SAXS dos corpos de prova ensaiados por SER a $0,01 \text{ s}^{-1}$ na direção transversal em três posições ao longo do corpo de prova para os copolímeros SEBS-13/29, SEBS-13/0 e SEBS-13/0-MA.

Para melhor avaliar a evolução morfológica da estrutura dos copolímeros foi calculado o parâmetro de ordem (f), como mostrado na parte 4.2. A Figura 64 apresenta os valores do parâmetro de ordem em função da deformação de Hencky na taxa de deformação $0,01 \text{ s}^{-1}$, para os copolímeros SEBS-13/29, SEBS-13/0 e SEBS-13/0-MA ensaiadas na direção transversal. Esses cálculos foram realizados apenas para a taxa de deformação $0,01 \text{ s}^{-1}$, pois se fosse possível ocorrer alinhamento dos cilindros seria nessa taxa de deformação. Os resultados do parâmetro de ordem indicam que para todos os copolímeros estudados o ensaio reológico em fluxo elongacional não é suficiente para alinhar esta as fases.

Figura 64 - Curvas do parâmetro de ordem (calculado a partir da distribuição da intensidade azimutal) em função da deformação de Hencky para os copolímeros SEBS-13/29, SEBS-13/0 e SEBS-13/0-MA.

Na parte 4.1 foi visto que com a incorporação de argila nos copolímeros SEBS com 13% de bloco de poliestireno os cilindros não orientam, porém as partículas apresentam orientação na direção do fluxo de extrusão. Essa orientação preferencial das partículas de argila pode causar efeitos no comportamento reológico dos copolímeros testados nas diferentes direções de ensaio (longitudinal e transversal). Também, desejava-se investigar se a adição de argila podia resultar na orientação de cilindro durante o estiramento.

A Figura 65 apresenta os resultados dos ensaios reológicos em fluxo elongacional para os nanocompósitos SEBS-13/29+20A e SEBS13/0+20A, comparados aos copolímeros puros. Esses resultados foram obtidos das amostras cortadas nos dois sentidos (transversal e longitudinal). As curvas apresentam a viscosidade elongacional em função do tempo, os ensaios foram realizados para cinco taxas de deformação (0,01; 0,1; 1; 10 e 20 s⁻¹). O nanocompósito SEBS-13/29/20A na direção transversal apresenta um comportamento semelhante aos copolímeros com 30 % de PS na direção transversal, como discutido na parte 4.2.1. Nesse caso ocorre uma diminuição da viscosidade elongacional promovida pela mudança morfológica da fases PS, e em seguida um aumento da viscosidade até a ruptura do corpo de prova. Porém neste caso, o efeito deve estar relacionado à presença de argilas que são orientadas após extrusão

(vide Figura 31 na parte 4.1.3 de caracterização morfológica). No caso do compósito SEBS-13/0/20A o comportamento reológico em ambas as direções é idêntico. Nesse caso as partículas de argila estão alinhadas em paralelo ao plano da fita, dessa forma as partículas de argila não interfere na movimentação dos cilindros.

Figura 65 - Curvas de viscosidade elongacional em função do tempo dos copolímeros com 13 % de blocos de PS: a) SEBS-13/29 e SEBS-13/29+20A; b) SEBS-13/0 e SEBS-13/0+20A.

A Figura 66 apresenta a viscosidade elongacional em função do tempo para o copolímero SEBS-13/-MA e seu nanocompósito em duas direções (longitudinal e transversal), os ensaios foram realizados em cinco taxas de deformação ($0,01$; $0,1$; 1 ; 10 e 20 s^{-1}). A viscosidade elongacional para o nanocompósito é maior se comparada ao copolímero puro, nesse caso o comportamento reológico não sofre influência com relação a direção de ensaio. Contudo, a presença das partículas de argila promove um aumento na viscosidade elongacional, devido a dispersão esfoliada e bem homogênea.

Figura 66 - Curvas de viscosidade elongacional em função do tempo do copolímero SEBS-13/0-MA e o nanocompósito SEBS-13/0-MA/20A.

A Figura 67 apresenta os valores do parâmetro de ordem em função da deformação de Hencky na taxa de deformação $0,01 \text{ s}^{-1}$. O parâmetro de ordem foi calculados para as amostras

ensaiadas na direção transversal dos copolímeros SEBS-13/29/20A, SEBS-13/0/20A e SEBS-13/0-MA/20A.

Figura 67 - Curvas do parâmetro de ordem (calculado a partir da distribuição da intensidade azimutal) em função da deformação de Hencky para os copolímeros SEBS-13/29/20A, SEBS-13/0/20A e SEBS-13/0-MA/20A.

A Figura 68 apresenta imagens bidimensionais de SAXS das amostras SEBS-13/29/20A, SEBS-13/0/20A e SEBS-13/0-MA/20A para diferentes deformações de Hencky dos corpos de prova ensaiados na direção transversal.

Figura 68 - Resultados de SAXS dos corpos de prova ensaiados por SER a $0,01 \text{ s}^{-1}$ na direção transversal em três posições ao longo do corpo de prova para os nanocompósitos SEBS-13/29/20A, SEBS-13/0/20A e SEBS-13/0-MA/20A.

Pode ser visto que o parâmetro de ordem tende a aumentar para deformação de Hencky em torno de 0,8. Este efeito é visto para todos os copolímeros em bloco com 13% de blocos de PS. Porém, mesmo sendo analisado o pico de primeira ordem (q), referente a estrutura do copolímero, não é possível afirmar que ocorre orientação dos cilindros na direção de extensão. No caso do SEBS-13/29-20A ao se realizar o ensaio na direção transversal, as partículas de argila que não estão alinhadas paralelo ao plano da fita podem ser reorientadas na direção de estiramento, como pode ser visto na Figura 68. Na direção longitudinal as placas de argila paralelas ao plano de extrusão têm o mesmo comportamento independente da direção de ensaio. No caso dos nanocompósitos SEBS-13/0+20A e SEBS-13/0-MA+20A as placas de argila deslizam da mesma forma nas duas direções e como os cilindros não apresentam orientação preferencial o comportamento reológico em fluxo elongacional não é afetado.

4.3.3 – Estudo das propriedades reológicas em fluxo elongacional de copolímeros e nanocompósitos obtidos por solução.

Nesta parte é apresentado o comportamento reológico em fluxo elongacional dos copolímeros em bloco com 30% de blocos de PS e seus nanocompósitos obtidos por solução. Como apresentado na parte 4.1 estes materiais apresentam estrutura lamelar sem alinhamento preferencial.

A Figura 69 apresenta os resultados dos ensaios reológicos em fluxo elongacional para o copolímero SEBS-30 e o SEBS-30/20A das amostras obtidas por solução. As curvas mostram a viscosidade elongacional em função do tempo, para quatro taxas de deformação distintas ($0,01$; $0,1$; 1 e $8,5 \text{ s}^{-1}$). Os ensaios foram realizados à 150°C , esta temperatura foi escolhida para garantir que a estrutura se mantivesse lamelar.

Como apresentado na parte 4.1 as partículas de argila pouco interagem com a matriz polimérica. Porém, ao se comparas as curvas da viscosidade elongacional do copolímero puro com o compósito, pode ser observado que nas taxas de deformação $0,1$; 1 e $8,5 \text{ s}^{-1}$ a viscosidade elongacional do compósito é maior se comparada ao copolímero puro. Para a taxa de deformação $0,01 \text{ s}^{-1}$ inicialmente a viscosidade é maior, porém em um dado tempo os valores de viscosidade do copolímero em bloco e do compósito são bem próximos. Este efeito pode ser devido a um alinhamento tanto das lamelas dos domínios como das placas de argila. O perfil das curvas são bem semelhantes e pode ser comparado ao perfil de curva dos materiais extrudados (30% de blocos de PS) ensaiados na direção longitudinal.

Figura 69 - Curvas de viscosidade elongacional em função do tempo das amostras obtidas por solução do copolímero em bloco SEBS-30 (sol) e nanocompósito.

A Figura 70 apresenta os resultados dos ensaios elongacionais para os materiais SEBS-30-MA e o SEBS-30-MA/20A preparados por solução. As curvas mostram a viscosidade elongacional em função do tempo, para quatro taxas de deformação distintas ($0,01$; $0,1$; 1 e $8,5 \text{ s}^{-1}$).

Pode ser visto que a viscosidade do nanocompósito é maior se comparada ao copolímero puro e os perfis das curvas são distintos. No caso do copolímero puro, pode ser visto o comportamento um pouco semelhante ao copolímero SEBS-30-MA processado via extrusão (estrutura cilíndrica) ensaiada na direção transversal, como descrito na parte 4.2. Em que ocorre diminuição da viscosidade e em seguida aumenta até a ruptura do corpo de prova, indicando uma reorientação da estrutura. Neste caso a queda inicial da viscosidade não é muito pronunciada, este alinhamento poderá ser verificado com as análises de SAXS apresentadas em seguida.

Figura 70 - Curvas de viscosidade elongacional em função do tempo das amostras obtidas por solução do copolímero em bloco SEBS-30-MA (sol) e nanocompósito.

A Figura 71 apresenta as imagens bidimensionais de SAXS das amostras SEBS-30, SEBS-30/20A, SEBS-30-MA e SEBS-30-MA/20A para diferentes deformações de Hencky, como detalhado na parte 3.3. Como previsto pelas curvas de viscosidade elongacional, em ambos os copolímeros puro, pode ser visto que durante a elongação a estrutura lamelar é alinhada na direção do ensaio de ensaio. Também pode ser visto que o pico referente a estrutura da argila é mais pronunciado (indicado com a seta verde), isso pode indicar que ao entrar em contato com a temperatura as moléculas das cadeias poliméricas são capazes de penetrar entre as camadas de argila. Pode ser que devido ao fato da melhor interação polímero/argila, a viscosidade elongacional do SEBS-30/20A é maior se comparada ao copolímero SEBS-30.

Figura 71 – Imagens bidimensionais de SAXS dos corpos de prova ensaiados por SER a $0,01 \text{ s}^{-1}$ dos materiais SEBS-30 (sol), SEBS-30/20A (sol), SEBS-30-MA(sol), SEBS-30-MA/20A (sol).

A Figura 72 apresenta os valores do parâmetro de ordem em função da deformação de Hencky na taxa de deformação $0,01 \text{ s}^{-1}$, dos copolímeros puros e seus nanocompósitos. Para o compósito SEBS-30/20A (sol) foi avaliado o comportamento de reorientação das partículas de argila. Pode ser visto que tanto lamelas da estrutura do copolímero como as placas de argila são alinhadas na direção de estiramento.

Figura 72 - Curvas do parâmetro de ordem (calculado a partir da distribuição da intensidade azimutal) em função da deformação de Hencky para os materiais SEBS-30 (sol), SEBS-30/20A (sol), SEBS-30-MA (sol) e SEBS-30-MA/20A (sol).

O processo de orientação das lamelas para os nanocompósitos inicia-se para deformação de Hencky acima de 0,6. O alinhamento das lamelas pode sofrer resistência das partículas de argila, como pode ser visto na Figura 72 (curva vermelha) o processo de orientação da argila inicia se para deformação de Hencky em torno de 0,8.

4.3.4 – Conclusão parcial

As propriedades reológicas em fluxo elongacional dos copolímeros foram investigadas para materiais com estruturas anisotrópicas e isotrópicas. Os copolímeros em bloco com estruturas anisotrópicas apresentam diferentes comportamentos reológicos. Dependendo da direção de ensaio pode ser observado dois comportamentos: i) o comportamento borrachoso promovido pela fase PEB; ii) comportamento governado pela fase dos blocos de PS.

Capítulo 4

As propriedades reológicas em fluxo elongacional dos copolímeros em bloco apresentam algumas modificações ao se incorporar nanopartículas de argila. Foi visto que dependendo do estado de dispersão das partículas de argila a movimentação das moléculas das cadeias podem ser auxiliados ou dificultados. No caso dos copolímeros sem alinhamento preferencial (isotrópicos) o comportamento reológico não sofre influência da direção de ensaio.

- ✓ A concentração da argila não influencia no comportamento elongacional no caso dos ensaios realizados na direção longitudinal. Nessa direção a resposta do comportamento reológico é governado pelos domínios de poliestireno.
- ✓ O comportamento reológico em fluxo elongacional sofre o efeito tanto da fase borrachosa (PEB) como da fase rígida (PS) na direção transversal.
- ✓ Quanto maior a concentração de argila maior é a viscosidade elongacional, isso no caso dos nanocompósitos para os quais as partículas encontram-se na fase de PS (SEBS-30+20A).
- ✓ Os ensaios realizados na direção transversal mostraram que os cilindros tendem uma rotação de 90°, entretanto, em maiores concentrações de partículas de argila os cilindros tendem ao realinhamento completo.
- ✓ Os resultados dos ensaios reológicos em fluxos elongacionais para os copolímeros com 13 % de poliestireno indicaram que o comportamento borrachoso da matriz (blocos de PEB) é predominante na resposta reológica.
- ✓ Os resultados para o nanocompósito SEBS-13/29/20A apresentaram efeito no comportamento reológico com relação as direções de ensaio (transversal e longitudinal). Nesse caso o efeito pode ser associado à direção de orientação do plano das partículas de argila.
- ✓ O comportamento reológico em fluxo elongacional dos copolímeros com estrutura lamelar é bem semelhante aos copolímeros com estrutura cilíndrica.
- ✓ As lamelas da estrutura do copolímero e as partículas sofrem alinhamento na direção de ensaio.

4.4 – ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COPOLÍMEROS EM BLOCO E A INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE ARGILA

Neste subcapítulo 4.4 são apresentadas as propriedades mecânicas para os copolímeros em blocos com 30% de poliestireno e seus nanocompósitos com diferentes concentrações de argila. A parte 4.4.1 está dividida em duas partes. Na primeira são avaliadas as influências da orientação e da concentração de argila na resistência à tração. Na segunda parte são reportados os resultados obtidos pelos ensaios de histerese. No segundo subcapítulo (4.4.2) são apresentados os resultados obtidos pelos ensaios de análise dinâmico-mecânica (DMA).

4.4.1 - Comportamento mecânico.

4.4.1.1 – Resistência à tração.

A resistência à tração dos copolímeros com 30% de bloco de PS foi medida por ensaios de tração. Para cada caso foram realizados ensaios em quatro corpos de prova, como descrito na parte 3.3.3. A Figura 73 apresenta o comportamento mecânico obtido através dos ensaios de tração do copolímero em bloco SEBS-30 e seus nanocompósitos. Os ensaios foram realizados em duas direções (longitudinal e transversal). Pode ser visto que o comportamento mecânico é controlado pela estrutura morfológica em baixas deformações. Os ensaios realizados na direção longitudinal apresentam o comportamento mecânico com um ponto de escoamento para todos os materiais. Neste caso o desempenho mecânico pode ser atribuído ao alinhamento da fase PS (cilindros), em que os cilindros proporcionam a deformação elástica linear no início do estiramento. A tensão de escoamento, quando as curvas deixam de ter comportamento linear, corresponde ao momento em que ocorre o rompimento dos cilindros de PS na direção longitudinal. Essa tensão é consideravelmente maior se comparada aos resultados obtidos na direção transversal. Pode ser visto também que a incorporação de argila os valores de tensão aumentam com o aumento de teor de argila.

Capítulo 4

Nos polímeros termoplásticos elastoméricos de copolímeros em bloco do tipo SEBS podem se supor que os domínios de PS ancoram os segmentos de PEB, dessa forma esses domínios agem como ligações cruzadas. Logo, o módulo elástico tende ser de valor alto (vide Figura 75) a baixas deformações e se houver cristalização induzida pelo estiramento, o módulo a altas deformações também será alto. Logo a argila melhora o desempenho mecânico, pois pode ser considerado que as nanopartículas de argila também atuam como ancora dos segmentos de PEB.

Na direção transversal o comportamento mecânico é característico dos polímeros elastoméricos, com um limite de escoamento menor. Nessa direção inicialmente ocorre o alongamento das cadeias da fase borrachosa (PEB), e os cilindros estão perpendiculares à direção do ensaio. De forma geral, as moléculas de fase PEB estão paralelas à direção de ensaio, dessa forma essa fase influencia diretamente no comportamento mecânico.

Figura 73 - Curvas tensão vs. deformação: a) SEBS-30 e seus nanocompósitos (Longitudinal); b) SEBS-30 e seus nanocompósitos (Transversal).

A Figura 74 apresenta os resultados obtidos para o copolímero SEBS-30-MA e seus nanocompósitos ensaiados em duas direções. O comportamento mecânico do copolímero SEBS-30-MA com relação à direção de ensaio é similar ao copolímero SEBS-30. Pode ser visto que os nanocompósitos SEBS-30-MA/20A são mais rígidos se comparados aos compósitos SEBS-30/20A. Este efeito pode ser devido ao estado de dispersão das nanopartículas de argila.

a)

b)

Figura 74 – Curvas tensão vs. deformação: a) SEBS-30-MA e seus nanocompósitos (Longitudinal); b) SEBS-30-MA e seus nanocompósitos (Transversal).

Nas amostras SEBS-30-MA e seus nanocompósitos ensaiados na direção longitudinal, pode ser observado diminuição da tensão próximo a região de ruptura, indicada com a seta vermelha na Figura 72a. Este efeito pode ser relacionado ao rasgamento, resultando na necessidade de uma menor tensão nominal para ocorrer a ruptura do corpo de prova. A evolução morfológica durante a deformação será mais bem detalhada com os resultados da análise de SAXS.

A Figura 75 mostra os valores do módulo de Young dos copolímeros em bloco em baixas deformações (SEBS-30 e SEBS-30-MA) e seus nanocompósitos nas direções longitudinal e transversal. Na direção longitudinal o módulo de Young aumenta com a concentração de argila, principalmente para o SEBS-30-MA / 20A (7,5%). Na direção transversal pode ser visto que o valor do módulo de Young para o copolímero SEBS-30 e nanocompósitos sofre pouca variação. No caso do SEBS-30-MA o módulo de Young aumenta significativamente com o teor de carga, esses resultados indicam que a incorporação de argila aumenta a rigidez da matriz polimérica.

Figura 75 - Valores do módulo de Young dos copolímeros em bloco e seus nanocompósitos com diferentes concentrações: a) Longitudinal e b) Transversal.

A Figura 76 apresenta os valores de alongamento até a ruptura dos copolímeros em bloco e seus nanocompósitos nas direções longitudinal e transversal. Na direção longitudinal o alongamento na ruptura mostra uma tendência direta àquela ao módulo de Young, ou seja, o alongamento aumenta para os materiais com módulo de Young maior. Esse resultado é muito importante, pois com a incorporação de argila a matriz polimérica (SEBS) se aproxima de um elastômero ideal. Os valores do alongamento na direção transversal são menores se comparados aos resultados obtidos na direção longitudinal. Esses resultados podem ser explicados pela fragmentação dos cilindros.

Na direção longitudinal primeiramente ocorre a deformação elástica dos cilindros, e em seguida a deformação plástica até ocorrer a sua ruptura. Após a ruptura dos cilindros a fase PEB continua deformando, ou seja, a fase PEB atua como ponte que liga os fragmentos de cilindros, sendo necessária uma tensão maior para o alongamento até a ruptura do corpo de prova. Já na direção transversal não ocorre a deformação plástica dos cilindros, sendo assim a fase PS rompe criando defeitos na fase PEB, sendo necessário um esforço menor. Esse efeito da fragmentação da fase rígida foi observada por Pakula et al. [99] e Ha et al. [105], como apresentado na parte 2.7.

Figura 76 – Alongamento até ruptura dos copolímeros em bloco (SEBS-30 e SEBS-30-MA) e seus nanocompósitos nas diferentes concentrações: a) Longitudinal e b) Transversal.

A Figura 77 apresenta os limites de resistência à tração dos copolímeros em bloco e seus nanocompósitos nas direções longitudinal e transversal. Os resultados mostram que para os nanocompósitos SEBS-30/20A (2,5%) e SEBS-30-MA/20A (2,5%) há uma diminuição significativa da resistência à tração nas duas direções de ensaio. Esses resultados podem ser devidos às imperfeições na matriz polimérica criadas pela argila. O efeito é mais significativo nas amostras de SEBS-30, provavelmente pelo fato das partículas de argila estarem em contato com os cilindros de PS. No caso do copolímero SEBS-30-MA as placas de argila estão dispersas na fase PEB, como foi apresentado na parte 4.1.

Nos nanocompósitos com matriz polimérica SEBS-30, a resistência à tração aumenta para maiores concentrações de argila, principalmente para o compósito com 7,5% de partículas de argila. Para os nanocompósitos de 7,5% de argila da matriz SEBS-30-MA a resistência à tração é menor se comparada ao copolímero puro.

Figura 77 – Limite de resistência à tração dos copolímeros em bloco e seus nanocompósitos nas diferentes concentrações: a) Longitudinal e b) Transversal.

A Tabela 23 apresenta os valores do limite de escoamento dos copolímeros em bloco e seus nanocompósitos nas diferentes concentrações na direção longitudinal. Para o copolímero SEBS-30 e seus nanocompósitos o limite de escoamento aumenta para maiores valores de concentração de argila.

No caso do copolímero SEBS-30-MA o limite de escoamento diminui com o aumento da concentração de argila. O limite de escoamento ocorre devido à transição de deformação elástica para plástica dos cilindros de PS. No caso dos nanocompósitos de matriz SEBS-30-MA com presença da argila na fase PEB o reforço facilita o escoamento dos cilindros.

Tabela 23 – Valores do limite de escoamento dos copolímeros em bloco e seus nanocompósitos nas diferentes concentrações (direção longitudinal).

Amostras	Limite de escoamento (MPa)
	L
SEBS-30	$3,7 \pm 0,5$
SEBS-30/20A (2,5%)	$3,5 \pm 0,1$
SEBS-30/20A (5%)	$3,6 \pm 0,2$
SEBS-30/20A (7,5%)	$3,9 \pm 0,3$
SEBS-MA-30	$3,8 \pm 0,3$
SEBS-MA-30/20A (2,5%)	$3,3 \pm 0,2$
SEBS-MA-30/20A (5%)	$3,5 \pm 0,3$
SEBS-MA-30/20A (7,5%)	$3,2 \pm 0,3$

O comportamento mecânico dos materiais pode ser explicado e correlacionado com algumas alterações estruturais. Após os ensaios mecânicos os corpos de prova foram recolhidos e analisados pela técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS). A morfologia foi analisada em regiões diferentes ao longo do corpo de prova, como mostra o esquema na Figura 78. A posição 1 é referente a uma região próxima a garra e a posição 4 é uma região na ruptura do corpo de prova. As posições intermediárias 2 e 3 se distanciam em torno de 5 mm com relação às posições 1 e 4.

Figura 78 – Esquema de análise de SAXS ao longo do corpo de prova ensaiado por tração.

As Figuras 79 e 80 apresentam as imagens bidimensionais de SAXS em diferentes pontos do corpo de prova para as amostras SEBS-30 e SEBS-30-MA, respectivamente, na direção longitudinal. As Figuras 79a e 80a apresentam as imagens bidimensionais de SAXS das amostras SEBS-30 e SEBS-30-MA em duas posições de ensaio (1 – 4). As Figuras 79b e 80b apresentam as curvas azimutais nas posições 1 e 4 do pico de primeira ordem (referente à

estrutura dos copolímeros). A curva unidimensional para ambos os copolímeros na posição 1 mostra dois picos próximos aos ângulos de 90 e 270 °. Esses resultados podem indicar que os cilindros estão alinhados na direção de ensaio. As curvas azimutais na posição 4 mostram um pico (~180 °) entre os ângulos de 90 e 270 °. Esse efeito pode indicar que após o rompimento dos cilindros, a fase PEB que continua deformando e que está ligada aos cilindros induz uma reorientação parcial dos cilindros fragmentados.

Figura 79 – Resultados de SAXS para corpos de prova ensaiados por tração na direção longitudinal: a) As imagens bidimensionais de SAXS na direção longitudinal em quatro posições diferentes para o copolímero SEBS-30; b) Curvas azimutais nas posições 1 e 4 do pico de primeira ordem referente à estrutura do copolímero.

Figura 80 – Resultados de SAXS para corpos de prova ensaiados por tração na direção longitudinal: a) As imagens bidimensionais de SAXS na direção longitudinal em quatro posições diferentes para o copolímero SEBS-30-MA; b) Curvas azimutais nas posições 1 e 4 do pico de primeira ordem referente a estrutura do copolímero.

A Figura 81 apresenta as curvas unidimensionais das imagens de SAXS das posições 1 e 4 das amostras SEBS-30 e SEBS-30-MA. As curvas foram obtidas na direção de espalhamento dos cilindros alinhados. As curvas unidimensionais mostram que a estrutura em ambos os copolímeros nas duas posições (1 e 4) apresentam morfologia hexagonal cilíndrica, pois apresenta sequência de picos $1q^*$, $\sqrt{3}q^*$, $\sqrt{7}q^*$ e $\sqrt{9}q^*$. Os resultados podem indicar que após a ruptura do corpo de prova os cilindros fragmentados mantêm o empacotamento hexagonal.

Figura 81 - Curvas unidimensionais de SAXS com sequência de picos referentes à estrutura hexagonal cilíndrica para o copolímero SEBS-30-MA dos corpos de prova ensaiado por tração na direção longitudinal em duas posições diferentes.

A Figura 82 apresenta as imagens bidimensionais de SAXS das amostras SEBS-30 / 20A (5%) e SEBS-30-MA / 20A (5%) dos corpos de prova ensaiados por tração na direção longitudinal. Na região de ruptura (posição 4) é possível ver o espalhamento em duas direções preferenciais, isso pode indicar que parte das partículas de argila mantém o alinhamento original e outra parte realinha perpendicularmente à direção de tração, como mostra o esquema na Figura 83. Este efeito ocorre para os dois copolímeros em bloco (SEBS-30 e SEBS-30-MA).

Figura 82 – Imagens bidimensionais de SAXS dos corpos de prova ensaiado por tração na direção longitudinal em quatro posições diferentes: a) SEBS-30 / 20A (5%); b) SEBS-30-MA / 20A (5%).

Figura 83 – Esquema de deformação da estrutura durante o ensaio de tração na direção longitudinal.

A Figura 84 apresenta as curvas azimutais das imagens bidimensionais de SAXS nas posições 1 e 4 para o nanocompósito SEBS-30/20A (5%). As curvas azimutais foram obtidas tanto para a estrutura do copolímero como para estrutura da argila, os picos estão indicados na Figura 82a. As Figuras 84a e 84b apresentam o comportamento da estrutura do copolímero. O resultado indica que inicialmente os cilindros do copolímero apresentam apenas uma direção preferencial de orientação (direção paralela ao ensaio). Na região próxima à ruptura (posição 4) a curva apresenta dois tipos de orientações (direção paralela e perpendicular ao ensaio) da

mesma forma que ocorre para o material puro, porém neste caso a reorientação de parte dos cilindros é mais pronunciada com a presença da argila.

As Figuras 84c e 84d apresentam o comportamento da reorientação das partículas de argila. Para a argila ocorre o mesmo efeito se comparado a estrutura do copolímero nas duas posições de análise (1 e 4), contudo, na região de ruptura do corpo de prova o pico próximo ao ângulo de 173° apresenta uma intensidade maior se comparada aos picos referentes à direção paralela. Isso pode indicar que uma maior quantidade de partículas de argila sofrem reorientação.

Figura 84 - Curvas azimutais da amostra após ensaios de tração do SEBS-30/20A (5%) em diferentes posições: a) SEBS-30/20A (5%) pico do copolímero posição 1; b) SEBS-30/20A (5%) pico do copolímero posição 4; c) SEBS-30/20A (5%) pico da argila posição 1; d) SEBS-30/20A (5%) pico da argila posição 4.

A Figura 85 apresenta as curvas azimutais das imagens bidimensionais nas posições 1 e 4, para o nanocompósito SEBS-30-MA/20A (5%). As curvas foram obtidas apenas para a estrutura do copolímero, pois nesse caso os resultados de SAXS não apresentam o pico de espalhamento referente à estrutura da argila. Porém, pode ser visto na Figura 82b que as partículas de argila também devem sofrer rotação, pois o espalhamento referente a essas partículas esfoliadas aumenta na direção perpendicular ao ensaio. Os efeitos que ocorrem para o SEBS-30-MA/20A (5%) são similares ao nanocompósito SEBS-30/20A (5%), ou seja, alguns

fragmentos dos cilindros que rompem sofrem reorientação. Comparando o material compósito com o material puro, pode ser visto que a argila auxilia na reorientação dos cilindros. O pico referente a reorientação dos cilindros é mais intenso para o SEBS-30-MA/20A (5%) se comparado ao SEBS-30-MA, como apresentado na Figura 80.

Figura 85 - Curvas azimutais da amostra SEBS-30-MA/20A (5%) após ensaios de tração do em diferentes posições (1 e 4).

As Figuras 86 e 87 apresentam as imagens bidimensionais de SAXS das amostras SEBS-30 e SEBS-30-MA, respectivamente, e seus nanocompósitos com concentração de argila 5%. Esses resultados são referentes aos corpos de prova ensaiados por tração na direção transversal. Aparentemente a orientação dos cilindros em ambos os copolímeros não sofre modificação na direção transversal, mesmo com a incorporação de argila.

Figura 86 - Resultados de SAXS dos corpos de prova ensaiado por tração na direção transversal em quatro posições diferentes. a) SEBS-30, b) SEBS-30 / 20A (5%).

Figura 87 - Resultados de SAXS dos corpos de prova ensaiado por tração na direção transversal em quatro posições diferentes. a) SEBS-30-MA, b) SEBS-30-MA / 20A (5%).

As Figuras 88 e 89 apresentam as curvas azimutais das imagens bidimensionais de SAXS referente às posições 1 e 4, para os copolímeros SEBS-30 e SEBS-30-MA e seus nanocompósitos com concentração de argila de 5%. As curvas azimutais foram obtidas para a estrutura do copolímero, como indicado na Figura 86a. A Figura 90 apresenta um esquema para um possível comportamento da deformação dos cilindros durante o ensaio de tração nos ensaios realizados na direção transversal.

Figura 88 - Curvas azimutais dos corpos de prova após ensaios de tração do em diferentes posições (1 e 4):

a) SEBS-30 pico do copolímero posição 1 e 4; b) SEBS-30/20A (5%) pico do copolímero posição 1 e 4.

Figura 89 - Curvas azimutais dos corpos de prova após ensaios de tração do em diferentes posições (1 e 4): a) SEBS-30-MA pico do copolímero posição 1 e 4; b) SEBS-30-MA/20A (5%) pico do copolímero posição 1 e 4.

Figura 90 - Esquema de deformação da estrutura durante o ensaio de tração na direção transversal.

Os resultados indicam que na direção transversal os fragmentos de cilindros de PS não são redirecionados durante o ensaio de tração. Na direção transversal a fase PEB está alinhada na direção de estiramento e o comportamento mecânico é totalmente governado por essa fase, como mostra o esquema da Figura 90. Durante a deformação a fase PS rompe como um material rígido (sem deformação plástica) e pode criar defeitos na fase PEB, assim sendo o corpo de prova rompe antes de uma possível reorientação dos cilindros.

4.4.1.2 – Histerese.

Para melhor avaliar o comportamento viscoelástico dos copolímeros em bloco e seus nanocompósitos no estado sólido foram realizados ensaios de histerese. A Figura 91 apresenta a curva de tensão vs. deformação para o ciclo de ensaio de tração, para o copolímero SEBS-30 e seus nanocompósitos em diferentes concentrações de argila.

Primeiramente as amostras são deformadas com um alongamento de 400% e em seguida a tensão aplicada é removida controladamente na mesma velocidade em que a tensão foi aplicada. Quando as amostras são ensaiadas na direção longitudinal pode ocorrer o rompimento de alguns cilindros de PS, pois o escoamento surge em alongamentos em torno de 50%. Com a remoção da tensão aplicada (controlada), pode ser visto uma diferença significativa entre a primeira e a segunda curva. Os possíveis rompimentos dos cilindros podem modificar a morfologia estrutural.

Capítulo 4

Na direção transversal pode ser visto que a diferença entre a primeira e a segunda curva é menor se comparada com as curvas obtidas na direção longitudinal. Esta diferença entre as curvas pode ser relacionadas com o efeito Mullins. Durante a aplicação da tensão para a deformação, as cadeias emaranhadas tendem a alongar e se manter esticadas. Com a remoção da tensão aplicada as cadeias tendem a retornar ao emaranhamento inicial (comportamento elástico), porém devido às mudanças estruturais a conformação inicial da cadeia é modificada tornando o material mais flexível [124]. Este efeito ocorre para todos os materiais em estudo. Contudo, com a incorporação de argila este efeito é mais pronunciado, pois a tensão inicial aplicada pode induzir defeitos na interface matriz polimérica/partícula de argila, e também ocorre a rotação permanente de partículas de argila, como visto nos resultados de SAXS do tópico anterior.

Figura 91 – Curva de tensão vs. deformação do ciclo de ensaio de tração: a) SEBS-30 e nanocompósitos na direção longitudinal; b) SEBS-30 e nanocompósitos na direção transversal.

A Figura 92 apresenta as curvas de tensão vs. deformação para o ciclo de ensaio do copolímero SEBS-30-MA e seus nanocompósitos, para os ensaios realizados nas duas direções (longitudinal e transversal). O limite de escoamento no primeiro ciclo do ensaio é menos pronunciado se comparado ao copolímero SEBS-30, nesse caso a argila pode dificultar o escoamento e as possíveis rupturas dos cilindros. No caso da direção transversal ocorre um aumento da inclinação das curvas com o aumento do teor de argila, este aumento pode ser devido as influências da fase reforço. Neste caso a diferença entre as curvas são maiores se comparadas à outra matriz (SEBS-30).

Figura 92 - Curva de tensão vs. deformação do ciclo de ensaio de tração: a) SEBS-30-MA e nanocompósitos na direção longitudinal; b) SEBS-30-MA e nanocompósitos na direção transversal.

A Figura 93 apresenta a deformação permanente após o primeiro ciclo para os copolímeros em bloco e seus nanocompósitos nas direções longitudinal e transversal. A deformação permanente pode ser relacionada com o estiramento da fase PEB e o rompimento dos cilindros de PS, além da movimentação permanente das nanopartículas.

Os resultados mostram que a deformação permanente dos nanocompósitos aumenta com o aumento da concentração de argila para ambas as direções de ensaio, principalmente para os nanocompósitos com a matriz polimérica SEBS-30-MA na direção longitudinal. Neste caso as partículas de argila encontram-se na fase PEB e pode causar deformações permanentes nessa fase, ou seja, as partículas de argila aumentam a dificuldade de as moléculas da cadeia polimérica retornarem à conformação original. Como na direção transversal as partículas de argila e os cilindros de PS têm baixa influência no comportamento mecânico, a deformação permanente para o nanocompósito é próxima da do material puro, exceto para os nanocompósitos SEBS-30-MA/20A (5 e 7,5%).

b)

Figura 93 – Deformação permanente após primeiro ciclo dos copolímeros em bloco e seus nanocompósitos nas diferentes concentrações após o segundo ciclo: a) Longitudinal e b) Transversal.

A Tabela 24 apresenta valores do trabalho realizado pela capacidade do amortecimento (obtido pelo cálculo da área da curva de histerese) dos copolímeros em bloco (SEBS-30 e SEBS-30-MA) e seus nanocompósitos nas direções longitudinal e transversal, após o primeiro ciclo.

Os valores apresentados para o copolímero modificado com anidrido maléico são menores se comparados com o SEBS-30. Pode ser visto também que a energia aumenta com o aumento de concentração de argila em ambas as direções. Esse efeito está associado com o efeito Mullins, em que pode ocorrer um maior amolecimento com o aumento da capacidade de enrijecimento do material polimérico.

Tabela 24 – Valores do trabalho realizado pela capacidade do amortecimento (obtida pelo cálculo da área) dos copolímeros em bloco e seus nanocompósitos nas diferentes concentrações (Direções: L – Longitudinal e T – Transversal) após o primeiro ciclo.

Amostra	Energia (kJ)	
	L	T
SEBS-30	107,37	36,03
SEBS-30/20A (2,5 %)	120,46	57,51
SEBS-30/20A (5 %)	128,39	60,43
SEBS-30/20A (7,5 %)	158,60	83,72
SEBS-MA-30	119,08	32,92
SEBS-MA-30/20A (2,5 %)	129,56	55,33
SEBS-MA-30/20A (5 %)	138,03	80,88
SEBS-MA-30/20A (7,5 %)	142,77	92,04

Após o ciclo de deformação o mesmo corpo de prova foi submetido ao ensaio de tração na mesma velocidade de ensaio daquela realizada no primeiro ciclo até ocorrer a ruptura da amostra. A Figura 94 apresenta os resultados obtidos para o copolímero em bloco SEBS-30 e seus nanocompósitos, após o primeiro ciclo de deformação até a ruptura nas duas direções (longitudinal e transversal). Pode ser visto que o retorno da deformação coincide com a curva de tensão vs. deformação de descarregamento. Contudo, em torno de 200% de alongamento o comportamento mecânico em ambas as direções de ensaio modificam com relação a concentração de argila, ou seja, a tensão aumenta para maiores concentrações de argila.

Figura 94 – Curvas Tensão vs. Deformação após o ciclo de histerese: a) SEBS-30 e seus nanocompósitos (Longitudinal); b) SEBS-30 e seus nanocompósitos (Transversal).

A Figura 95 apresenta os resultados obtidos para o copolímero SEBS-30-MA e seus nanocompósitos, para os ensaios de tração após o ciclo de deformação até a ruptura em duas direções. Na direção longitudinal pode ser visto um aumento bem pronunciado da tensão para a deformação em torno de 400%, assim como apresenta o copolímero SEBS-3. Este aumento

pode ser relacionado à deformação e ao rompimento dos cilindros de PS que não foram rompidos durante o primeiro ciclo de estiramento.

Figura 95 – Curvas Tensão vs. Deformação após o ciclo de histerese: a) SEBS-30-MA e seus nanocompósitos (longitudinal); b) SEBS-30-MA e seus nanocompósitos (transversal).

A Figura 96 apresenta os valores do alongamento na ruptura após o segundo ciclo para os copolímeros em bloco e seus nanocompósitos nas direções longitudinal e transversal. Para os nanocompósitos com a matriz SEBS-30 em ambas as direções, pode ser visto que o

alongamento é maior se comparado ao copolímero puro e diminui com o aumento da concentração de argila. No caso dos nanocompósitos com a matriz SEBS-30-MA o alongamento diminui, exceto para o nanocompósito SEBS-30-MA/20A (7,5%). Após o ensaio de histerese o alongamento à ruptura aumenta se comparado ao ensaio de tração simples, como apresentado na parte 4.4.1.1.

Figura 96 – Valores do alongamento na ruptura dos copolímeros em bloco e seus nanocompósitos nas diferentes concentrações (a) Longitudinal e b) Transversal) após o segundo ciclo.

Capítulo 4

A Figura 97 apresenta os valores da resistência a tração máxima após o segundo ciclo para os copolímeros em bloco e seus nanocompósitos nas direção longitudinal e transversal. Para os nanocompósito com a matriz SEBS-30 em ambas as direções a resistência à tração máxima diminui com a incorporação da argila, porém aumenta com maiores teores de partículas de argila. No caso dos nanocompósitos com a matriz SEBS-30-MA inicialmente ocorre um aumento da resistência à tração e em seguida diminui para maiores concentrações.

Figura 97 - Valores da máxima resistência a tração copolímeros em bloco e seus nanocompósitos nas diferentes concentrações (a) L – Longitudinal e b) T – Transversal) após o segundo ciclo.

4.4.2 - Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Nesta parte as propriedades viscoelásticas dos copolímeros em bloco são estudadas abaixo das temperaturas de transição vítrea (T_g) da fase PEB e entre as T_g 's das fases PEB e PS. Primeiramente as temperaturas de transição vítrea foram identificadas pelas curvas de $\tan\delta$ em função da temperatura. A Tabela 25 apresenta as temperaturas de transição vítrea das duas fases (PEB e PS) para o copolímero em bloco SEBS-30 e seus nanocompósitos, para as direções longitudinal e transversal. Pode ser visto que as T_g 's para as fases PEB e PS na direção longitudinal aumentam para maiores concentrações de argila. Na direção transversal ambas as T_g 's das fases praticamente não sofrem alterações. As temperaturas de transição vítrea para o copolímero em bloco são muito próximas das temperaturas apresentadas pelos homopolímeros PEB e PS.

Tabela 25 – Temperatura de transição vítrea para o copolímero em bloco SEBS-30 e seus nanocompósitos nas direções longitudinal e transversal.

<i>Amostra</i>	<i>Fase PEB</i>	<i>Fase PS</i>
	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>
<i>Direção Longitudinal</i>		
<i>SEBS-30</i>	-41,2	104,5
<i>SEBS-30/20A (2,5%)</i>	-40,1	105,1
<i>SEBS-30/20A (5%)</i>	-39,5	108,1
<i>SEBS-30/20A (7,5%)</i>	-38,6	107,2
<i>Direção Transversal</i>		
<i>SEBS-30</i>	-38,3	110,3
<i>SEBS-30+20A (2,5%)</i>	-38,7	111,3
<i>SEBS-30+20A (5%)</i>	-37,3	111,4
<i>SEBS-30+20A (7,5%)</i>	-38,3	111,3

A Figura 98 apresenta a curva do coeficiente de amortecimento ($\tan\delta$) em função da temperatura para o copolímero SEBS-30 e seus nanocompósitos ensaiados nas direções

longitudinal e transversal. Na direção longitudinal as curvas de $\tan\delta$ apresentam dois picos bem definidos, o primeiro pico é referente à T_g da fase PEB e o segundo pico representa a T_g da fase PS. Na direção transversal o pico referente a T_g fase PEB é bem definido, porém o pico referente à T_g da fase de PS é menos pronunciado.

O valor de $\tan\delta$ para o pico referente a T_g da fase PEB aumenta com o aumento de concentração de argila na direção longitudinal. Este comportamento pode ser relacionado com o aumento do tempo de relaxação da fase PEB. No caso da direção transversal o valor de $\tan\delta$ permanece inalterado com relação a concentração de argila. O valor de $\tan\delta$ para o pico referente à T_g da fase PS diminui na direção longitudinal, isso indica que a incorporação de argila diminui a mobilidade das cadeias da fase PS, ou seja, as partículas de argila localizadas na fase PS dificultam o movimento dos cilindros. No caso da direção transversal o valor de $\tan\delta$ sofre um aumento com a incorporação de argila, porém não varia em função da concentração de carga.

Figura 98 - Curva fator de perda ($\tan\delta$) vs. temperatura: a) SEBS-30 e seus nanocompósitos na direção longitudinal; b) SEBS-30 e seus nanocompósitos na direção transversal.

Nas curvas de $\tan\delta$ na direção transversal surge um "ombro" próximo à temperatura de 80 °C para o copolímero puro, este ombro torna-se mais visível com a adição de partículas. Este efeito pode ser relacionado com um fenômeno de relaxamento molecular da fase PEB. Na direção transversal o comportamento dinâmico-mecânico sofre uma diminuição da influência da fase rígida (PS) e aumenta ao máximo a influência do relaxamento da fase borrachosa (PEB).

A Tabela 26 apresenta a temperatura de transição vítrea das duas fases (PEB e PS) para o copolímero em bloco SEBS-30-MA e seus nanocompósitos nas direções longitudinal e transversal. Pode ser visto que as Tg's para as fases PEB e PS na direção longitudinal aumentam para maiores concentrações de argila, assim como ocorre no copolímero em bloco SEBS-30. Contudo, as temperaturas da transição vítrea nas duas fases em ambas as direções de ensaio são maiores para o copolímero modificado com anidrido maléico se comparado ao SEBS-30. Essa

diferença da temperatura de transição vítrea entre os copolímeros pode ser relacionada à presença de anidrido maleico.

Tabela 26 - Temperatura de transição vítrea para o copolímero em bloco SEBS-30-MA e seus nanocompósitos nas direções longitudinal e transversal.

<i>Amostras</i>	<i>Fase PEB</i>	<i>Fase PS</i>
	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>
<i>Direção Longitudinal</i>		
SEBS-30-MA	-36,5	111,1
SEBS-30-MA/20A (2,5%)	-36,9	107,9
SEBS-30-MA/20A (5%)	-33,9	108,9
SEBS-30-MA/20A (7,5%)	-38,5	107,5
<i>Direção Transversal</i>		
SEBS-30-MA	-35,5	115,5
SEBS-30-MA/20A (2,5%)	-32,9	111,1
SEBS-30-MA/20A (5%)	-36,9	111,5
SEBS-30-MA/20A (7,5%)	-36,9	109,8

A Figura 99 apresenta o coeficiente de amortecimento ($\tan\delta$) em função da temperatura para o copolímero SEBS-30-MA e seus nanocompósitos ensaiados nas direções longitudinal e transversal. O comportamento do copolímero SEBS-30-MA é bem semelhante ao SEBS-30, porém apresenta uma pequena diferença no perfil da curva. Na direção longitudinal com a incorporação de argila a presença do “ombro” é bem pronunciada, que no caso do copolímero SEBS-30 não é perceptível. Na direção transversal o " ombro " é ainda mais visível e aumenta com a concentração de argila alargando o pico referente a Tg da fase PS.

Figura 99 - Curva fator de perda ($\tan\delta$) versus temperatura: a) SEBS-30-MA e seus nanocompósitos na direção longitudinal; b) SEBS-30-MA e seus nanocompósitos na direção transversal.

A Figura 100 apresenta o módulo de armazenamento (E') em função da temperatura dos copolímeros SEBS-30 e seus nanocompósitos. Os valores de E' geralmente diminuem com o aumento da temperatura, sendo este um reflexo do aumento do movimento da cadeia do polímero com influência da temperatura. Nas curvas podem ser vistas que em todas as amostras testadas no sentido longitudinal exibem o mesmo perfil. Inicialmente, ocorre queda acentuada no módulo de armazenamento (E') em torno de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (correspondente à temperatura de transição vítrea da fase PEB) e uma segunda queda do E' em temperatura próxima a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (referente à T_g da fase PS). Em temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea da fase PEB ($\sim -40\text{ }^{\circ}\text{C}$) os valores de E' tendem a aumentar com o aumento do teor de argila. No intervalo de temperatura entre -40 a $97\text{ }^{\circ}\text{C}$ os valores de E' diminuem com o aumento da concentração de carga, esta diminuição no módulo de armazenamento pode estar associado ao rearranjo dos cilindros em uma tentativa de limitar as tensões localizadas. Acima de $97\text{ }^{\circ}\text{C}$, os valores de E' tendem a aumentar com concentrações de argila mais elevadas.

Figura 100 - Curva módulo de armazenamento (E') vs. temperatura: a) SEBS-30 e seus nanocompósitos na direção longitudinal; b) SEBS-30 e seus nanocompósitos na direção transversal.

As curvas do módulo de armazenamento na direção transversal apresentam um perfil semelhante à direção longitudinal. A segunda queda ocorre em um intervalo de temperatura maior se comparado aos ensaios realizados na direção longitudinal. Os valores de E' são menores se comparados com os valores do módulo de armazenamento na direção longitudinal acima da T_g da fase PEB, esse resultado pode indicar que a fase PS é pouco sentida na resposta viscoelástica.

A Figura 101 apresenta o módulo de armazenamento (E') em função da temperatura dos copolímeros SEBS-30-MA e seus nanocompósitos ensaiados nas direções longitudinal e transversal.

Figura 101 – Curva módulo de armazenamento (E') versus temperatura: a) SEBS-30-MA e seus nanocompósitos na direção longitudinal; b) SEBS-30-MA e seus nanocompósitos na direção transversal.

Em ambas as direções o desempenho do módulo de armazenamento do SEBS-30-MA é semelhante ao copolímero SEBS-30. Com a presença do anidrido maleico pode ser visto que abaixo da temperatura de Tg da fase PEB os valores de E' dos nanocompósitos é maior se comparado ao copolímero puro. Neste caso a argila está na fase de PEB tornando o material mais rígido, como já discutido na parte 4.4.1. Acima da temperatura de Tg da fase PEB os valores de E' tendem a ser muito próximos para todos os materiais. Na direção transversal os valores de E' são maiores se comparados à direção longitudinal. Após a adição de argila ocorre um aumento muito significativo no módulo de armazenamento, principalmente para o nanocompósito SEBS-30-MA /20A (7,5%).

4.4.3 – Conclusões parciais

Neste capítulo foram apresentados os resultados sobre o comportamento mecânico dos copolímeros em bloco SEBS-30 e SEBS-30-MA. Os resultados foram correlacionados com a estrutura morfológica. As seguintes conclusões são apresentadas a seguir:

- ✓ O comportamento mecânico é controlado pela estrutura morfológica em baixas deformações.
- ✓ Na direção longitudinal de todos os materiais testados apresentam ponto de escoamento, sendo um reflexo da deformação dos cilindros de PS.
- ✓ Na direção transversal o comportamento mecânico é diretamente influenciado pela fase borrachosa (PEB).
- ✓ Após o rompimento do corpo de prova a estrutura morfológica não modifica.
- ✓ Na direção longitudinal os cilindros são fragmentados antes do rompimento do corpo de prova, pode ser visto que parte dos cilindros fragmentados mantém o alinhamento original e outra parte reorienta perpendicularmente.
- ✓ Na direção transversal não ocorre reorientação dos cilindros.
- ✓ As temperaturas de transição vítrea para os copolímeros sofrem pequenas alterações com a incorporação de argila.
- ✓ As propriedades dinâmicas - mecânicas dos copolímeros de bloco são afetadas pela orientação dos seus domínios.

5 – CONCLUSÕES FINAIS, CONTRIBUIÇÃO AO CONHECIMENTO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O capítulo 5 apresenta um resumo das principais conclusões dos resultados obtidos neste trabalho. Em seguida são apresentadas as contribuições ao conhecimento geradas partir deste estudo. Ao final do capítulo serão apresentados algumas sugestões de trabalhos futuros.

5.1 – Conclusões finais.

Neste trabalho foram estudados nanocompósitos com cinco tipos de copolímeros tribloco estirênicos (SEBS). Estes copolímeros foram processados de duas formas e foram obtidas diferentes estruturas morfológicas. As propriedades reológicas e mecânicas dos copolímero em bloco e nanocompósitos foram investigadas. Neste subcapítulo são apresentadas as conclusões gerais e está dividido em quatro partes. A primeira parte apresenta as conclusões sobre a caracterização da estrutura morfológica. A segunda parte apresenta as conclusões sobre o estudo das propriedades reológicas em fluxo de cisalhamento e a terceira parte as conclusões sobre o comportamento reológico em fluxo elongacional. Por fim, a quarta parte apresenta as conclusões quanto ao estudo das propriedades mecânicas.

5.1.1. Estrutura morfológica.

Os copolímeros com 13% e 30% de blocos de poliestireno apresentam estrutura hexagonal cilíndrica após o processamento via extrusão. O grau de ordenação é influenciado por diversos fatores, tais como a fração em massa do grupo estirênico, a modificação da fase PEB com anidrido maleico e a presença de diblocos. A estrutura morfológica pode ser controlada pelo tipo de processamento (extrusão e solução).

Materiais processados via extrusão:

Copolímeros com 13% de blocos de PS e nanocompósitos.

- Os copolímeros que possuem 13% de blocos de poliestireno (SEBS-13/29, SEBS-13/0 e SEBS-13/0-MA) apresentam estrutura hexagonal cilíndrica com baixo grau de ordenação e sem orientação preferencial.
- A morfologia desses copolímeros sofre modificações com a temperatura, porém a estrutura de equilíbrio é a hexagonal cilíndrica.
- A presença de anidrido maleico e diblocos aumentam o grau de desordem da estrutura.
- O tamanho dos diâmetros dos cilindros são muito próximos entre os copolímeros com 13% de blocos de PS.
- Os nanocompósitos com as matrizes SEBS-13/29 e SEBS-13/0 têm estrutura predominantemente intercalada com algumas tactóides.
- A estrutura dos nanocompósitos para os copolímeros modificados com anidrido maleico é predominantemente esfoliada.
- As partículas neste caso estão localizadas na fase PEB, pois essa fase tem caráter mais polar.
- Os cilindros dos copolímeros não alinham com a incorporação de argila, porém as partículas de argila alinham na direção do fluxo de extrusão em planos diferentes dependendo da matriz polimérica.
- Na matriz do copolímero SEBS-13/0 as placas de argila estão orientadas no plano x-y.
- Na matriz polimérica SEBS-13/29 as placas de argila estão orientadas em planos diferentes.

Copolímeros com 30% de blocos de PS e nanocompósitos:

- Os copolímeros com 30% de blocos de poliestireno (SEBS-30 e SEBS-30-MA) apresentam estrutura hexagonal cilíndrica bem ordenada.
- Os cilindros de poliestireno alinham na direção do fluxo de extrusão.
- A estrutura morfológica permanece hexagonal cilíndrica com a incorporação de argila.
- As partículas de argila auxiliam no alinhamento dos cilindros.
- No copolímero SEBS-30 a argila tem maior afinidade com a fase de PS.
- Os nanocompósitos têm estrutura predominantemente intercalada.

Capítulo 5

- O espaçamento interlamelar diminui para maiores concentrações de argila.
- A estrutura dos nanocompósitos para os copolímeros modificados com anidrido maleico é predominantemente esfoliada.
- As placas de argila são orientadas em direção ao fluxo de extrusão e no plano x-y.
- Com a incorporação de argila foi visto um aumento do diâmetro dos cilindros para o copolímero SEBS-30, o diâmetro nesse caso aumenta com o aumento da concentração de argila.
- O diâmetro dos cilindros não aumenta no caso da matriz polimérica SEBS-30-MA, pois nesse caso as camadas das partículas de argila estão individualmente dispersas na fase PEB.

Materiais processados por solução:

Os copolímeros preparados por solução apresentaram diferentes estruturas morfológicas em função da fração de massa do domínio de PS.

Copolímeros com 13% de blocos de PS:

- Os copolímeros com 13% de blocos de PS apresentaram estrutura cilíndrica.
- A composição dos copolímeros não permite a formação da estrutura lamelar, também pode ocorrer a formação de estruturas metaestáveis.

Copolímeros com 30% de blocos de PS e nanocompósitos:

- Os copolímeros com 30% de blocos de PS apresentaram estrutura lamelar.
- A estrutura é formada devido à segregação das fases pela diferença de temperatura de transição vítrea de cada tipo de monômero.
- A estrutura lamelar do copolímero se mantém com a incorporação da argila.
- O copolímero SEBS-30A apresenta estrutura mais ordenada, porém esta não é a estrutura de equilíbrio desses copolímeros em bloco.
- Em elevadas temperaturas a estrutura lamelar pode se transformar em estrutura cilíndrica.
- O nanocompósito com a matriz SEBS-30 não apresentou intercalação da argila. Para o copolímero modificado com anidrido maléico a argila sofre esfoliação.
- As amostras preparadas por solução não foram alinhadas.

5.1.2. Propriedades Reológicas em fluxo de cisalhamento.

Os ensaios reológicos no regime de viscoelasticidade linear avaliaram a microestrutura dos copolímeros em bloco. A estrutura do copolímero pode ser influenciada pelas temperaturas de transição, pois ocorre organização espacial dos domínios e são formadas estruturas ordenadas e desordenadas. O comportamento reológico dos materiais estudados mostrou-se bastante influenciado pela interação entre as partículas de argila e a matriz polimérica. Com os ensaios reológicos no regime de viscoelasticidade não linear ocorre alinhamento estrutural durante o ensaio de cisalhamento oscilatório em grandes amplitudes.

Copolímeros com 13% de blocos de PS e nanocompósitos:

- Os ensaios reológicos mostraram que os copolímeros com 13% de blocos de PS e 29% de diblocos têm temperatura de ordem-ordem em torno da temperatura 130 °C, a estrutura esférica que foi confirmada pelos ensaios de SAXS
- A estrutura morfológica não foi modificada com a incorporação de argila.
- Para o copolímero sem dibloco (SEBS-13/0) os ensaios de SAOS indicaram que a temperatura de transição ordem-ordem está no intervalo de temperatura 140 – 150°C e temperatura de transição ordem-desordem é em torno de 200 °C.
- O aumento da T_{OOT} está relacionado com a diminuição da mobilidade da curvatura da fase PS para formação das esferas.
- Com a incorporação de argila a temperatura de transição ordem-ordem do copolímero SEBS-13/0 pode ser modificada.
- O copolímero modificado com anidrido maléico não apresenta temperatura de transição ordem-ordem, ou seja, em temperaturas abaixo da temperatura de transição ordem-desordem a estrutura se mantém hexagonal.
- A estrutura morfológica não é modificada com a incorporação de argila.
- A interação das nanopartículas com a matriz polimérica é mais significativa com a presença de anidrido maléico.

Copolímeros com 30% de blocos de PS e nanocompósitos:

- Os ensaios reológicos de varredura de tempo mostraram que os copolímeros em bloco exibem a mesma estrutura ao longo do tempo, indicando boa estabilidade estrutural do material.
- Com a adição de argila pode ocorrer rearranjo das partículas de argila, e consequentemente a estrutura do copolímero pode sofrer modificações.
- A dispersão da argila na matriz polimérica foi avaliada através dos ensaios de SAOS, e os resultados corroboram com as análises de SAXS.
- O nanocompósito SEBS-30/20A tem estrutura predominante intercalada.
- O nanocompósito SEBS-30-MA/20A tem estrutura predominante esfoliada
- Os cilindros e as partículas de argila podem ser alinhados com a aplicação de cisalhamento com alta deformação.
- O alinhamento das cadeias poliméricas pode ser facilitado com a incorporação de argila no caso do SEBS-30-MA, pois nesse caso duas fases são alinhadas simultaneamente (cilindros de PS e partículas de argila presentes na fase PEB).

5.1.3. Propriedades Reológicas em fluxo elongacional.

Os copolímeros em estudo apresentam dois tipos de estruturas: anisotrópicas e isotrópicas. Os resultados dos ensaios reológicos em fluxo elongacional mostraram que o tipo de estrutura morfológica influencia no comportamento reológico. Em alguns casos a presença de partículas de argila influencia o comportamento reológico. Este efeito depende de diversos fatores, tais como fase que a argila tem maior afinidade, alinhamento dos cilindros, plano de alinhamento das placas de argila e o estado de dispersão das nanopartículas. Com a técnica de SAXS foi possível avaliar a evolução morfológica do copolímero e a influência da adição de argila nesta evolução morfológica.

Materiais processados via extrusão:

Copolímeros com 13% de blocos de PS e nanocompósitos:

Longitudinal

- O comportamento da fase borrachosa (PEB) predomina nas propriedades reológicas desses copolímeros e as partículas de argila não influenciam nas propriedades reológicas nesse caso.

Transversal

- O comportamento reológico no fluxo elongacional é sensível a rotação das partículas de argila.
- Os cilindros de poliestireno não são orientados na direção de ensaio.

Copolímeros com 30% de blocos de PS e nanocompósitos:

Longitudinal

- A resposta do comportamento reológico é um reflexo dos blocos de PS, pois os blocos de PS podem deslizar dentro da fase matriz (PEB).
- O comportamento reológico não sofre efeito da adição de argila, porém os cilindros são mais alinhados na direção de estiramento.

Transversal

- Os materiais apresentam dois comportamentos: i) comportamento inicial é um reflexo da fase PEB (fase borrachosa); ii) após alinhamento o comportamento reológico passa a ser um reflexo dos blocos de PS.
- Durante o estiramento a estrutura também é realinhada na direção de extensão.
- A viscosidade elongacional dos nanocompósitos SEBS-30+20A aumenta com o aumento da concentração de argila.
- Quanto maior a concentração de argila os cilindros tendem a rotação de 90° em deformação de Hencky maior.

Materiais processados por solução:

- A viscosidade elongacional do compósito é próxima ao copolímero puro (SEBS-30), neste caso as partículas de argila não sofreram intercalação.
- As lamelas e as placas de argila sofrem alinhamento na direção de estiramento.
- A viscosidade elongacional do nanocompósito (SEBS-30-MA) é maior se comparada ao copolímero puro.
- As lamelas do copolímero e partículas de argila também alinham na direção de estiramento, porém parte das placas de argila não são alinhadas.

5.1.4. Propriedades Mecânicas.

O comportamento mecânico foi avaliado para os copolímeros em bloco com 30% de blocos de PS. As propriedades mecânicas são diretamente influenciadas pelo alinhamento dos cilindros e a presença da argila. Durante a deformação ocorrem mudanças morfológicas dos copolímeros.

Longitudinal

- Os materiais testados têm resposta mecânica com ponto de escoamento, sendo um reflexo da deformação dos cilindros de PS.
- Os cilindros de poliestireno são fragmentados durante a deformação, os cilindros fragmentados são reorientados na direção perpendicular à direção de ensaio.
- As temperaturas de transição vítrea para os copolímeros sofrem pequenas alterações com a incorporação de argila
- Com os ensaios de histerese os materiais apresentaram um comportamento associado ao efeito Mullins, este efeito refere-se ao amolecimento do material após uma determinada deformação.
- A aplicação da tensão para a deformação promove mudanças estruturais tornando o material mais flexível.
- Estes efeitos são mais pronunciados com a incorporação de argila, possivelmente a tensão aplicada pode provocar a ruptura de ligações na interface matriz polimérica/partícula de argila.

- Com a incorporação de argila ocorre a diminuição da mobilidade das cadeias da fase PS, ou seja, as partículas de argila localizadas na fase PS dificultam o movimento dos cilindros

Transversal

- Na direção transversal o comportamento mecânico é diretamente influenciado pela fase borrachosa (PEB), neste caso os cilindros não são reorientados.
- Os cilindros podem atuar como uma fase reforço juntamente com as partículas de argila.
- O efeito Mullins é menor se comparado aos ensaios realizados na direção longitudinal, pois nesse caso a fase PS sofre menos deformação, e consequentemente, causa menos modificações na estrutura durante a deformação.
- O comportamento dinâmico-mecânico sofre uma diminuição da influência da fase rígida (PS), dessa forma a resposta do relaxamento da fase borrachosa (PEB) é bem pronunciado.

5.2 – Contribuição ao conhecimento.

As principais contribuições para o conhecimento a partir do trabalho desenvolvido nesta tese foram:

Foi mostrado que é possível controlar a morfologia de copolímeros em blocos e dos seus nanocompósitos alterando:

- ❖ A composição dos copolímeros;
- ❖ A afinidade das argilas com os copolímeros;
- ❖ O método de processamento;
- ❖ O fluxo ao qual estes materiais são submetidos.

Foi mostrado que este controle de morfologia controla as propriedades mecânicas desses materiais. A incorporação de argila nos copolímeros em bloco melhorou o comportamento mecânico, em que foi obtido um elastômero ideal.

5.3 – Sugestões para trabalhos futuros.

Nesta parte são apresentadas algumas sugestões de trabalhos futuros. De forma geral, as sugestões de trabalhos visam investigar detalhadamente dos resultados apresentados nesta tese:

- ✓ Estudar em detalhes as diferentes microestruturas (lamelar, cilíndrica e esférica) dos copolímeros em bloco e seus nanocompósitos por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) ou microscopia de força atômica (AFM) e pela técnica de SAXS.
- ✓ Aprofundar os estudos das propriedades reológicas no regime de viscoelasticidade não linear dos copolímeros em bloco com 30% de blocos de PS e nanocompósitos, investigando os efeitos de alinhamento da estrutura do copolímero e do reforço.
- ✓ Investigar o comportamento mecânico e reológico em fluxo elongacional de copolímeros com estrutura lamelar alinhada e nanocompósitos com outras cargas.
- ✓ Aprofundar os estudos das propriedades mecânicas em ciclos de histerese dos copolímeros em bloco com 30% de blocos de PS e nanocompósitos, investigando os efeito de alinhamento da estrutura do copolímero e do reforço.
- ✓ Estudar as propriedades dielétricas dos copolímeros com estrutura anisotrópica e isotrópica e as influências da adição de diferentes cargas.
- ✓ Estudar a influência da incorporação de outras nanocargas (nanotubos de carbono, haloisita e nanosílica) nos copolímeros aqui investigado.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ CARASTAN, D. J., “Obtenção e Caracterização Reológica de Nanocompósitos de Polímeros. Estirênicos, Tese de Doutorado”, Universidade de São Paulo – Escola Politécnica de São Paulo, 2007.
- ² ROCHA, E., LOVISON, V. M. H., PIEROZAN, N., *Tecnologia de Transformação dos Elastômeros* (2003); 2. ed., SENAI/RS. CETEPO, São Leopoldo.
- ³ HOLDEN, G., LEGGE, N. R., QUIRK, P., SCHROEDE, H. E.; *Thermoplastic Elastomers*, 2. ed., Munich: Hanser, 1996.
- ⁴ ALEXANDRE, M., DUBOIS, P., “Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials”, *Materials Science and Engineering*, 28:1-63, 2000.
- ⁵ KOJIMA, Y., USUKI, A., KAWASUMI, M., OKADA, A., FUKUSHIMA, Y., “Synthesis of nylon 6–clay hybrid by montmorillonite intercalated with ϵ -caprolactam”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 31:983 – 986, 1993.
- ⁶ CANEVAROLO, S. V.; *Ciência dos polímeros*, 1º. ed., p. 32, Ed: Artliber, São Paulo, 2001.
- ⁷ SZWARC, M.; “Living Polymers”, *Nature*, 178:1168 – 1169, 1956.
- ⁸ ARAUJO, C. L.; “Polimerização Radicalar Controlada De Estireno Com Alfa-Metil Estireno E Metacrilato De Metila Mediada Por Nitróxido Em Reator Tubular”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE, 2010.
- ⁹ HSIEH, H. L., QUIRK, R. P.; “Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications”, Marcel Dekker, Inc., New York, 1996.
- ¹⁰ DAVIS, K. A., MATYJASZEWSKI, K.; “ABC Triblock Copolymers Prepared Using Atom Transfer Radical Polymerization Techniques”, *Macromolecules*, 34:2101 – 2107, 2001.
- ¹¹ GINDY, M. E., PRUD’HOMME, R. K., PANAGIOTOPOULOS, A. Z.; “Phase behavior and structure formation in linear multiblock copolymer solutions by Monte Carlo simulation”, *Journal of Chemical Physics*, 128:1 – 13, 2008.
- ¹² SLOT, J. J. M., ANGERMAN, H. J., TEN BRINKE, G., “Theory of microphase separation in multiple segment-type statistical multiblock copolymers with arbitrary block molecular weight distributions”, *Journal of Chemical Physics*, 109:8677 – 8699, 1998.
- ¹³ GRAVERT, D. J., JANDA, K. D.; “Bifunctional Initiators for Free Radical Polymerization of Non-Crosslinked Block Copolymers”, *Tetrahedron Letters*, 39:1513 – 1516, 1998.

- ¹⁴ ZHANG, H., RUCKENSTEIN, E., “Graft, Block-Graft and Star-Shaped Copolymers by an in Situ Coupling Reaction”, *Macromolecules*, 31:4753 – 4759, 1998.
- ¹⁵ PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. "Molecular Thermodynamics of fluid-phase Equilibria". Londres, Reino unido, Prentice-hall Intenacional, 1999.
- ¹⁶ OHTA, T., KAWASAKI, K. “Comment on the Free Energy Functional of Block Copolymer Melts in the Strong Segregation Limit”, *Macromolecules*, 23:2413 – 2414, 1990.
- ¹⁷ GOODMAN, I.; “*Developments in Block Copolymers*”, Applied Science, London, vol. 1, 1982; *Developments in Block Copolymers*, Elsevier Applied Science, London, Vol. 2, 1985.
- ¹⁸ FOLKES, M. J., KELLER, A., “*The Physics of Glassy Polymers*”, Applied Science, London, p. 548, 1973.
- ¹⁹ HOBBS, J.K., REGISTER, R.A., “Imaging Block Copolymer Crystallization in Real Time with the Atomic Force Microscope”, *Macromolecules*, 39:703 – 710, 2006.
- ²⁰ LEIBLER, L., “Theory of Microphase Separation in Block Copolymers”, *Macromolecules*, 13:1602 – 1617, 1980.
- ²¹ HELFAND, E., “Block Copolymer Theory. III. Statistical Mechanics of the Microdomain Structure”, *Macromolecules*, 8:552 –556, 1975.
- ²² Helfand, E., Wasserman, Z. R.; “Block Copolymer Theory. 6. Cylindrical Domains”, *Macromolecules*, 13:994 – 998, 1980.
- ²³ Helfand, E., Wasserman , Z. R., “*Developments in Block Copolymers I*”, Applied Science, London, p. 99, 1982.
- ²⁴ BATES, F. S., FREDRICKSON, G. H., “Block Copolymer Thermodynamics: Theory and Experiment”, *Annual Review of Physical Chemistry*, 41:525 – 557, 1990.
- ²⁵ ERUKHIMOVICH, I. Y.; “Weak Segregation Theory and Non-Conventional Morphologies in the Ternary ABC Triblock Copolymers.”, *The European Physical Journal E*, 18:383 – 406, 2005.
- ²⁶ RABIN, Y., MARKO,J. F.; “Microphase separation in charged diblock copolymers: the weak segregation limit”, *Macromolecules*, 24: 2134 – 2136, 1991.
- ²⁷ HELFAND, E., WASSERMAN, Z. R.; “Block Copolymer Theory. 4. Narrow Interphase Approximation”, *Macromolecules*, 9:879 – 888, 1976.
- ²⁸ HELFAND, E.; “Block Copolymer Theory. III. Statistical Mechanics of the Microdomain Structure”, *Macromolecules*, 8:552 – 556, 1975.
- ²⁹ HELFAND, E., WASSERMAN, Z. R.; “Block Copolymer Theory. 5. Spherical Domains”, *Macromolecules*, 11: 960 – 966, 1978.

- ³⁰ ZHENG, W., WANG, Z.-G.; “Morphology of ABC Triblock Copolymers”, *Macromolecules*, 28:7215 – 7223, 1995.
- ³¹ SEMENOV, A. N.; “Theory of block copolymer interfaces in the strong segregation limit”, *Macromolecules*, 26:6617 – 6621, 1993.
- ³² MATSEN, M.W.; “Strong-segregation limit of the self-consistent field theory for diblock copolymer melts”, *The European Physical Journal E*, 33:297 – 306, 2010.
- ³³ MOGI, Y., KOTSUJI, H., KANEKO, Y., MATSUSHITA, Y., NODA, I., “Research Article Preparation and morphology of triblock copolymers of the ABC type”, *Macromolecules*, 25: 5408 – 5411, 1992.
- ³⁴ HASEGAWA, H., TANAKA, H., YAMASAKI, K., HASHIMOTO, T., “Bicontinuous Microdomain Morphology of Block Copolymers. 1 Tetrapod-Network Structure of Polystyrene-Polyisoprene Diblock Polymerst”, *Macromolecules*, 20 : 1651 – 1662, 1987.
- ³⁵ HAMLEY, I. W., “Structure and flow behaviour of block copolymers”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13:R643 – R671, 2001.
- ³⁶ HASHIMOTO, T., “Morphology Transition from Cylindrical to Lamellar Microdomains of Block Copolymers”, *Macromolecules*, 26:486 – 491, 1993.
- ³⁷ OLMSTED, P.D., MILNER, S. T., “Strong Segregation Theory of Bicontinuous Phases in Block Copolymers”, *Macromolecules*, 31:4011 – 4022, 1998.
- ³⁸ LIU, L. M., QI, Z. N., ZHU, X. G.; “Studies of Nylon-6 clay nanocomposites by melt intercalation process”, *Journal of Applied Polymer Science*, 71:1133 – 1138, 1999.
- ³⁹ COELHO, A. C.V. SANTOS, P.S. SANTOS, H.S., “Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – Uma Revisão”, *Química Nova*, 30:1282 – 1294, 2007.
- ⁴⁰ SANTOS, P. S.; *Ciências e tecnologia de argilas: Fundamentos*, vol. 1; 2. ed., São Paulo, Edgar Blucher, 1989.
- ⁴¹ DÍAZ, F. R. V., “Obtenção de argilas organofílicas partindo-se de argilas esmectítica e sal quaternário de amônio ARQUAD 2HT-75”, in: 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, 1999.
- ⁴² ALEXANDRE, M., DUBOIS, P., “Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials”, *Materials Science and Engineering*, 28:1 – 63, 2000.
- ⁴³ YANG, K., OZISIK, R.; “Effects of processing parameters on the preparation of nylon 6 nanocomposites”, *Polymer*, 47:2849 – 2855, 2006.

-
- ⁴⁴ KORNMAN, X. LINDBERG, H. BERLUND, L. A.; “Synthesis of epoxy–clay nanocomposites. Influence of the nature of the curing agent on structure”, *Polymer*, 42:4493 – 4499, 2001.
- ⁴⁵ RAY, S. S., OKAMOTO, M., “Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing”, *Progress in Polymer Science*, 28:1539-1641, 2003.
- ⁴⁶ RAY, S. S., OKAMOTO, M.; “Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing”, *Progress in Polymer Science*, 28:1539 – 1641, 2003.
- ⁴⁷ HA, Y-H. S.; “Hierarchical Layered Silicate Lamellar Triblock Copolymer Nanocomposite”, Massachusetts Institute of Technology, Department of Materials Science and Engineering, 2002.
- ⁴⁸ VAIA, R. A., ISHII, H., GIANNELIS, E. P., “Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates”, *Chemistry of Materials*, 5:1694 – 1696, 1993.
- ⁴⁹ FOLKES, M. J., KELLER, A.; “Optical and swelling properties of macroscopic “single crystals” of an S–B–S copolymer. I. Samples possessing a lamellar morphology”, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 14:833 – 846, 1976.
- ⁵⁰ HA, Y. H., KWON, Y., BREINER, T., CHAN, E. P., TZIANETOPOULOU, T., COHEN, R. E., BOYCE, M. C., THOMAS, E. L., “An Orientationally Ordered Hierarchical Exfoliated Clay–Block Copolymer Nanocomposite”, *Macromolecules*, 38:5170-5179, 2005.
- ⁵¹ AMURIN, L. G.; “*Estudo Do Processamento E Da Orientação Microestrutural Em Nanocompósitos De Copolímeros Em Bloco*”, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo – Escola Politécnica de São Paulo, 2010.
- ⁵² CARASTAN, D. J., AMURIN, L. G., CRAIEVICH, A. F., GONÇALVES, M. C., DEMARQUETTE, N. R.; “Clay-containing block copolymer nanocomposites with aligned morphology prepared by extrusion”, *Polymer International*, 63:184 – 194, 2013.
- ⁵³ HASEGAWA, N., USUKI, A.; “Arranged Microdomain Structure Induced by Clay Silicate Layers in Block Copolymer-Clay Nanocomposites”, *Polymer Bulletin*, 51:77 – 83, 2003.
- ⁵⁴ HA, Y. H., THOMAS, E. L., “Deformation Behavior of a Roll-Cast Layered-Silicate/Lamellar Triblock Copolymer Nanocomposite”, *Macromolecules*, 35:4419 – 4428, 2002.
- ⁵⁵ GROENEWOLD, J., FREDRICKSON, G. H.; “Elastic interactions and stability of clay-filled lamellar phases”, *The European physical Journal E*, 5:171 – 182, 2001.
- ⁵⁶ CHEN, W-C., LAI, S-M., CHEN, C-M.; “Preparation and properties of styrene–ethylene–butylene–styrene block copolymer/clay nanocomposites: I. Effect of clay content and compatibilizer types”, *Polymer International*, 57:515 – 522, 2008.

- ⁵⁷ CHEN, W-C., LAI, S-M., CHEN, C-M.; “Preparation, structure, and properties of styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer/clay nanocomposites: Part II fracture behaviors”; *European Polymer Journal*, xxx-xxx:1 – 13, 2008.
- ⁵⁸ SILVA, A. S., MITCHELL, C. A., TSE, M. F., WANG, H-C., KRISHNAMOORTI, R.; “Effect of silicate layer anisotropy on cylindrical and spherical microdomain ordering in block copolymer nanocomposites”; *Journal of Chemical Physics*, 115:7166 – 7174, 2001.
- ⁵⁹ HA, Y-H., KWON, Y., BREINER, T., CHAN, E. P., TZIANETOPOULOU, T., COHEN, R. E., BOYCE, M. C., THOMAS, E. L.; “An Orientationally Ordered Hierarchical Exfoliated Clay-Block Copolymer Nanocomposite”, *Macromolecules*, 38:5170 – 5179, 2005.
- ⁶⁰ REN, J., SILVA, A. S., KRISHNAMOORTI, R., “Linear Viscoelasticity of Disordered Polystyrene–Polyisoprene Block Copolymer Based Layered-Silicate Nanocomposites”, *Macromolecules*, 33:3739 – 3746, 2000.
- ⁶¹ LEE, J. Y., PARK, M. S., YANG, H. C., CHO, K., KIM, J. K., “Alignment and orientational proliferation of HEX cylinders in a polystyrene-block-polyisoprene-block-polystyrene copolymer in the presence of clay”, *Polymer*, 44:1705 – 1710, 2003.
- ⁶² LEE, K. M., HA, C. D., “Linear Dynamic Viscoelastic Properties of Functionalized Block Copolymer/Organoclay Nanocomposites”, *Macromolecules*, 36:804 – 815, 2003.
- ⁶³ NAVARRO, R. F., *Fundamentos de Reologia de Polímeros*, Cap. 1 e 2, Editora da Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul – RS, 1997.
- ⁶⁴ CHOI, S., LEE, K. M., HAN, C. D., “Effects of Triblock Copolymer Architecture and the Degree of Functionalization on the Organoclay Dispersion and Rheology of Nanocomposites”, *Macromolecules*, 37:7649 – 7662, 2004.
- ⁶⁵ KOSSUTH, D. A., MORDE, D. C.; BATES, F. S.; “Viscoelastic behavior of cubic phases in block copolymer melts”, *Journal of Rheology*, 43:167 – 196, 1999.
- ⁶⁶ ROSEDALE, J. H., BATES, F. S., “Rheology of ordered and disordered symmetric poly(ethylenepropylene)-poly(ethylethylene) diblock copolymers”, *Macromolecules*, 23:2329 – 2338, 1990.
- ⁶⁷ KRISHNAMOORTI, R., GIANNELIS, E. P., “Rheology of End-Tethered Polymer Layered Silicate Nanocomposites”, *Macromolecules*, 30:4097 – 4102, 1997.
- ⁶⁸ RYU, C. Y., LEE, M. S., HAJDUK, D. A., LODGE, T. P.; “Structure and Viscoelasticity of Matched Asymmetric Diblock and Triblock Copolymers in the Cylinder and Sphere Microstructures”, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 35:2811 – 2823, 1997.
- ⁶⁹ HOTTA, A., CLARKE, S. M., THERENTJEV, E. M.; “Stress Relaxation in Transient Networks of Symmetric Triblock Styrene-Isoprene-Styrene Copolymer”, *Macromolecules*, 35:271 – 277, 2002.

- ⁷⁰ COLA, E. D., FLEURY, C., PANINE, P., CLOITRE, M.; “Steady Shear Flow Alignment and Rheology of Lamellae-Forming ABC Triblock Copolymer Solutions: Orientation, Defects, and Disorder”, *Macromolecules*, 41:3627 – 3635, 2008.
- ⁷¹ AREVALILLO, A., MUÑOZ, M. E., SANTAMARÍA, A., FRAGA, L., BARRIO, J. A.; “Novel rheological features of molten SEBS copolymers: Mechanical relaxation at low frequencies and flow split”, *European Polymer Journal*, 44:3213 – 3221, 2008.
- ⁷² SER-HV-P01 Universal Testing Platform Instrument Manual, Chapter 1, Xpansion Instruments, 2005.
- ⁷³ HE, C.; “Evaluation of A New Extensional Rheometer”, Department of Chemical Engineering, McGill University.
- ⁷⁴ AHO, J., ROLÓN-GARRIDO, V. H., SYRJÄLÄ, S., WAGNER, M. H.; “Extensional Viscosity in Uniaxial Extension and Contraction Flow – Comparison of Experimental Methods and Application of the Molecular Stress Function Model”, Annual Transactions of The Nordic Rheology Society, vol. 17, 2009.
- ⁷⁵ COGSWELL, F. N.; “Converging flow of polymer melts in extrusion dies”. *Polymer Engineering & Science*, 12:64 – 73, 1972.
- ⁷⁶ KIMA, Y. H., OKAMOTO, M., KOTAKA, T., OUGIZAWA, T., TCHIBAB, T., INOUE, T.; “Phase structure development in poly(styrene-co-acrylonitrile)/ poly(methyl methacrylate) blend under elongational flow”, *Polymer*, 41:4747 – 4749, 2000.
- ⁷⁷ KANO, Y., OKAMOTO, M., KOTAK, T.; “Elongational flow birefringence of poly(methyl methacrylate)/poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoro acetone) blends”, *Polymer*, 40:2459 – 2463, 1999.
- ⁷⁸ OKAMOTO, M., KOJIMA, A., KOTAKA, T.; “Elongational flow and birefringence of low density polyethylene and its blends with ultrahigh molecular weight polyethylene”, *Polymer*, 39:2149 – 2153, 1998.
- ⁷⁹ KOTAKA, T., OKAMOTO, M., KOJIMA, A., KWON, Y. K., NOJIMA, S.; “Elongational flow-induced morphology change of block copolymers Part 1. A polystyrene-block-poly(ethylene butylene)-block-polystyrene-block-poly(ethylene butylene) tetrablock copolymer with polystyrene spherical microdomains”, *Polymer*, 42:1207 – 1217, 2001.
- ⁸⁰ HAMLEY, I. W.; “Structure and flow behaviour of block copolymers”, *Journal Of Physics: Condensed Matter*, 13:R643 – R671, 2001.
- ⁸¹ ZHANG, U., WIESNER, U.; “Symmetric diblock copolymers under large amplitude oscillatory shear flow: Entanglement effect”, *Journal of Chemical Physics*, 103:4784 – 4794, 1995.

- ⁸² PATEL, S. S., LARSON, R. G., WINEY, K. I., WATANABE, H.; “Shear Orientation and Rheology of a Lamellar Polystyrene-Polyisoprene Block Copolymer”, *Macromolecules*, 28:4313 – 4318, 1995.
- ⁸³ RIISE, B. L., FREDRICKSON, G. H., LARSON, R. G., PEARSON, D. S.; “Rheology and Shear-Induced Alignment of Lamellar Diblock and Triblock Copolymers”, *Macromolecules*, 28:7653 – 7659, 1995.
- ⁸⁴ KELLER, A., PEDEMONTE, E., WILLMOUTH, F. M.; “Macro-lattice from Segregated Amorphous Phases of a Three Block Copolymer”, *Nature*, 225:538 – 539, 1970.
- ⁸⁵ CARASTAN, D. J., AMURIN, L. G., CRAIEVICH, A. F., GONÇALVES, M. C., DEMARQUETTE, N. R.; “Morphological evolution of oriented clay-containing block copolymer nanocomposites under extensional flow”, *European Polymer Journal*, 49:1391 – 1405, 2013.
- ⁸⁶ YANO, K., USUKI, A., KARAUCHI, T., KAMIGAITO, O.; “Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 31:2493 – 2498, 1993.
- ⁸⁷ USUKI, A., KOJIMA, Y., KAWASUMI, M., OKADA, A., FUKUSHIMA, Y., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O.; “Swelling behavior of montmorillonite cation exchange for amino acid by γ -caprolactin”, *Journal of Materials Research*, 8:1174 – 1178, 1993.
- ⁸⁸ USUKI, A., KOJIMA, Y.; “Interaction of nylon 6-clay surface and mechanical properties of nylon 6-clay hybrid.”, *Journal of Applied Polymer Science*, 55:119 – 123, 1995.
- ⁸⁹ GIANNELIS, E. P., KRISHNAMOORTI, R., MANIAS E.; “Polymer-silicate nanocomposites: Model systems for confined polymers and polymer brushes”, *Advances in Polymer Science*, 138:107 – 147, 1999.
- ⁹⁰ KRISHNAMOORTI, R., VAIA, R. A., GIANNELIS, E.P.; “Structure and dynamics of polymer-layered silicate nanocomposites”, *Chemistry of Materials*, 8:1728 – 1734, 1996.
- ⁹¹ KRISHNAMOORTI, R., VAIA, R. A., GIANNELIS, E.P.; “Rheology of end-tethered polymer-layered silicate nanocomposites”, *Macromolecules*, 30:4097 – 4102, 1997.
- ⁹² SOLOMON, M. J., ALMUSALLAM, A. S., SEEFELDT, K. F., SOMWANGTHANAROJ, A., VARADAN, P.; “Rheology of polypropylene clay hybrid materials”, *Macromolecules*, 34:1864-1872, 2001.
- ⁹³ SEONG, D. G., YOUN, J. R.; “Application of reptation models to modeling of rheological behavior of polymer nanocomposites”, *Journal of Central South University of Technology*, 14:50 – 53, 2007.
- ⁹⁴ PRASAD, R., PASANOVIC-ZUJO, V., GUPTA, R. K., CSER, F., BHATTACHARYA, S. N.; “Morphology of EVA Based Nanocomposites Under Shear and Extensional Flow”, *Polymer Engineering And Science*, 44:1220 – 1230, 2004.

-
- ⁹⁵ REN, J., KRISHNAMOORTI, R.; “Nonlinear Viscoelastic Properties of Layered Silicate-Based Intercalated Nanocomposites”, *Macromolecules*, 36:4443 – 4451, 2003.
- ⁹⁶ CHOI, S., LEE, K. M., HAN, C. D.; “Effects of Triblock Copolymer Architecture and the Degree of Functionalization on the Organoclay Dispersion and Rheology of Nanocomposites”, *Macromolecules*, 37:7649 – 7662, 2004.
- ⁹⁷ GELFER, M. Y., BURGER, C., CHU, B., HSIAO, B. S., DROZDOV, A. D., SI, M., RAFAILOVICH, M., SAUER, B. B., GILMAN, J. W.; “Relationships between Structure and Rheology in Model Nanocomposites of Ethylene-Vinyl-Based Copolymers and Organoclays”, *Macromolecules*, 38:3765 – 3775, 2005.
- ⁹⁸ CALLISTER, W. D. JR.; “Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução”. 5ed. LTC, São Paulo, 2002.
- ⁹⁹ PAKULA, T., SAIJO, K., KAWAI, H., HASHIMOTO, T.; “Deformation Behavior of Styrene-Butadiene-Styrene Triblock Copolymer with Cylindrical Morphology”, *Macromolecules*, 18: 1294 – 1302, 1985.
- ¹⁰⁰ HONEKER, C. C., THOMAS, E. L., ALBALAK, R. J., HAJDUK, D. A., GRUNER, S. M., C. CAPEL, M.C.; “Perpendicular Deformation of a Near-Single-Crystal Triblock Copolymer with a Cylindrical Morphology. 1. Synchrotron SAXS”, *Macromolecules*, 33:9395 – 9406, 2000.
- ¹⁰¹ HONEKER, C. C., THOMAS, E. L.; “Perpendicular Deformation of a Near-Single-Crystal Triblock Copolymer with a Cylindrical Morphology. 2. TEM”, *Macromolecules*, 33:9407 – 9417, 2000.
- ¹⁰² MAMODIA, M., PANDAY, A., GIDO, S. P., LESSER, A. J.; “Effect of Microdomain Structure and Process Conditions on the Mechanical Behavior of Cylindrical Block Copolymer Systems”, *Macromolecules*, 40:7320 – 7328, 2007.
- ¹⁰³ DIANI, J., FAYOLLE, B., GILORMINI, P.; “A review on the Mullins’ effect”, *European Polymer Journal*, 45:601-612, 2009.
- ¹⁰⁴ ROLAND, C. M.; “The Mullins Effect in Crosslinked Rubber”, *Journal of Rheology*, 33:659 – 670, 1989.
- ¹⁰⁵ HA, Y-H., THOMAS, E. L.; “Deformation Behavior of a Roll-Cast Layered-Silicate/Lamellar Triblock Copolymer Nanocomposite”, *Macromolecules*, 35:4419 – 4428, 2002.
- ¹⁰⁶ HIL, L. W., “*Dynamic Mechanical Properties Of Polymers*”, Coatings Consultant, 9 Bellows Road, Wilbraham, 913- 926.
- ¹⁰⁷ Introduction to Dynamic Mechanical Analysis (DMA) - DMA 8000 Sample Kit Guide, Perkin Elmer, USA, < www.perkinelmer.com >

- ¹⁰⁸ JAKUBOWSKI, W., JUHARI, A., BEST, A., KOYNOV, K., PAKULA, T., MATYJASZEWSKI, K.; “Comparison of thermomechanical properties of statistical, gradient and block copolymers of isobornyl acrylate and n-butyl acrylate with various acrylate homopolymers”, *Polymer*, 49:1567 – 1578, 2008.
- ¹⁰⁹ STOREY, R. F., BAUGH, D.W.; “Poly(styrene-b-isobutylene-b-styrene) block copolymers produced by living cationic polymerization. Part III. Dynamic mechanical and tensile properties of block copolymers and ionomers therefrom”, *Polymer*, 42:2321–2330, 2001.
- ¹¹⁰ BLACKWELL, R. I., MAURITZ, K. A., “Dynamic mechanical properties of annealed sulfonated poly(styrene-b-[ethylene/butylene]-b-styrene) block copolymers”, *Polymer*, 45:3457 – 3463, 2004.
- ¹¹¹ MOSNÁČEK, J., YOON, J. A., JUHARI, A., KOYNOV, K., MATYJASZEWSKI, K.; “Synthesis, morphology and mechanical properties of linear triblock copolymers based on poly(α -methylene- γ -butyrolactone), *Polymer*, 50:2087 – 2094, 2009.
- ¹¹² CRAWFORD, D. M., NAPADENSKY, E., TAN, N. C. B., REUSCHLE, D. A., MOUNTZ, D. A.; “Structure/property relationships in polystyrene – polyisobutylene – polystyrene block copolymers”, *Thermochimica Acta*, 367 – 368:125 – 134, 2001.
- ¹¹³ MARTÍN, G. P.; “*Estudo da viscoelasticidade linear e não linear de misturas de PP/PA-6 compatibilizadas ou não*”, Tese de doutorado, Universidade de São Paulo – Escola Politécnica de São Paulo, 2006.
- ¹¹⁴ CRAIEVICH, A. F., “Synchrotron SAXS Studies of Nanostructured Materials and Colloidal Solutions. A Review”, *Materials Research*, 5:1-11, 2002.
- ¹¹⁵ AMURIN, L. G., CARASTAN, D. J., DEMARQUETTE, N. R.; “Effect of clay concentration on the rheological properties of triblock copolymers nanocomposites”, SPEANTEC Tech. Papers, ANTEC 2012, Proceedings of the 70th Annual Technical Conference & Exhibition, Society of Plastics Engineers, Applied Rheology Sig013 (2012).
- ¹¹⁶ WANG, X., GAO, Y., MAO, K., XUE, G., CHEN, T., ZHU, J., LI, B., SUN, P.; “Unusual Rheological Behavior of Liquid Polybutadiene Rubber/Clay Nanocomposite Gels: The Role of Polymer-Clay Interaction, Clay Exfoliation, and Clay Orientation and Disorientation”, *Macromolecules*, 39:6653 – 6660, 2006.
- ¹¹⁷ REN, J., CASANUEVA, B. F., MITCHELL, C. A., KRISHNAMOORTI, R.; “Disorientation Kinetics of Aligned Polymer Layered Silicate Nanocomposites”, *Macromolecules*, 36:4188 – 4194, 2003.
- ¹¹⁸ HASHIMOTO, T., FUJIMURA, M., KAWAI, H.; “Domain-Boundary Structure of Styrene-Isoprene Block Copolymer Films Cast from Solutions. 5. Molecular- Weight Dependence of Spherical Microdomains”, *Macromolecules*, 13:1660-1669, 1980.

- ¹¹⁹ MORTENSEN, K., THEUNISSEN, E., KLEPPINGER, R., ALMDAL, K., REYNAERS, H.; “Shear-Induced Morphologies of Cubic Ordered Block Copolymer Micellar Networks Studied by in Situ Small-Angle Neutron Scattering and Rheology”, *Macromolecules*, 35:7773-7781, 2002.
- ¹²⁰ ALMDAL, K., BATES, F. S.; “Order, disorder, and fluctuation effects in an asymmetric poly(ethylenepropylene)-poly(ethylethylene) diblock copolymer”, *Journal of Chemical Physics*, 96: 9122 – 9132, 2001.
- ¹²¹ KRISHNAMOORTI, R., MODI, M. A.; “Pathway and Kinetics of Cylinder-to-Sphere Order-Order Transition in Block Copolymers”, *Macromolecules*, 33:3810 - 3817, 2000.
- ¹²² DEALY, J. M., WISSBRUN, K. F.; “*Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing – Theory and Applications*”, Van Nostram Reymond, New York, 1990.
- ¹²³ LEE, K. M.; HAN, C. D., “Linear Dynamic Viscoelastic Properties of Functionalized Block Copolymer/Organoclay Nanocomposites”, *Macromolecules*, 36 : 804 - 815, 2003.
- ¹²⁴ Houwink, R.; “Slipping of molecules during the deformation of reinforced rubber”, *Rubber Chemistry and Technology*, 29:888 - 893, 1956.

APÊNDICE – A

Curva 1 - Curvas de módulo de armazenamento (G') vs. frequência angular (ω) dos ensaios de SAOS à temperatura faixa de temperatura 130-160 °C para o copolímero em bloco SEBS – 13/29.

Apêndice A

Curva 2 - Curvas de módulo de armazenamento (G') vs. frequência angular (ω) dos ensaios de SAOS à temperatura faixa de temperatura 130-200 °C para o copolímero em bloco SEBS – 13/0.

Apêndice A

Curva 3 - Curvas de módulo de armazenamento (G') vs. frequência angular (ω) dos ensaios de SAOS à temperatura faixa de temperatura 130-200 °C para o copolímero em bloco SEBS – 13/0-MA.

APÊNDICE – B

Figura 1 – Imagem bidimensional de SAXS de mapeamento dos corpos de prova dos ensaios de reologia em fluxo extensional na direção longitudinal SEBS-30 nas diferentes deformações de Hencky zero: a) Taxa de deformação $0,01 \text{ s}^{-1}$; b) Taxa de deformação 20 s^{-1} .

Figura 2 - Imagem bidimensional de SAXS de mapeamento dos corpos de prova dos ensaios de reologia em fluxo extensional na direção longitudinal SEBS-30/20A (2,5%) nas diferentes deformações de Hencky zero: a) Taxa de deformação $0,01 \text{ s}^{-1}$; b) Taxa de deformação 20 s^{-1} .

Apêndice B

Figura 3- Imagem bidimensional de SAXS de mapeamento dos corpos de prova dos ensaios de reologia em fluxo extensional na direção longitudinal SEBS-30/20A (5%) nas diferentes deformações de Hencky zero: a) Taxa de deformação $0,01 \text{ s}^{-1}$; b) Taxa de deformação 20 s^{-1} .

Figura 4 - Imagem bidimensional de SAXS de mapeamento dos corpos de prova dos ensaios de reologia em fluxo extensional na direção longitudinal SEBS-30/20A (7,5%) nas diferentes deformações de Hencky zero: a) Taxa de deformação $0,01 \text{ s}^{-1}$; b) Taxa de deformação 20 s^{-1} .

Apêndice B

Figura 5 - Imagem bidimensional de SAXS de mapeamento dos corpos de prova dos ensaios de reologia em fluxo extensional na direção longitudinal SEBS-30-MA nas diferentes deformações de Hencky zero: a) Taxa de deformação $0,01 \text{ s}^{-1}$; b) Taxa de deformação 20 s^{-1} .

Figura 6 - Imagem bidimensional de SAXS de mapeamento dos corpos de prova dos ensaios de reologia em fluxo extensional na direção longitudinal SEBS-30-MA/20A (2,5%) nas diferentes deformações de Hencky zero: a) Taxa de deformação $0,01 \text{ s}^{-1}$; b) Taxa de deformação 20 s^{-1} .

Apêndice B

Figura 7 - Imagem bidimensional de SAXS de mapeamento dos corpos de prova dos ensaios de reologia em fluxo extensional na direção longitudinal SEBS-30-MA/20A (5%) nas diferentes deformações de Hencky zero: a) Taxa de deformação $0,01 \text{ s}^{-1}$; b) Taxa de deformação 20 s^{-1} .

Figura 8 - Imagem bidimensional de SAXS de mapeamento dos corpos de prova dos ensaios de reologia em fluxo extensional na direção longitudinal SEBS-30-MA/20A (7,5%) nas diferentes deformações de Hencky zero: a) Taxa de deformação $0,01 \text{ s}^{-1}$; b) Taxa de deformação 20 s^{-1} .

Apêndice B

Curva 1 - Curvas do parâmetro de ordem (calculado a partir da distribuição da intensidade azimutal) em função da deformação de Hencky para o copolímero SEBS-30 e nanocompósitos para taxa deformação $0,01 \text{ s}^{-1}$.

Apêndice B

Curva 2 - Curvas do parâmetro de ordem (calculado a partir da distribuição da intensidade azimutal) em função da deformação de Hencky para o copolímero SEBS-30 e nanocompósitos para taxa deformação 20 s^{-1} .

Apêndice B

Curva 3 - Curvas do parâmetro de ordem (calculado a partir da distribuição da intensidade azimutal) em função da deformação de Hencky para o copolímero SEBS-30-MA e nanocompósitos para taxa de deformação $0,01 \text{ s}^{-1}$.

Apêndice B

Curva 4 - Curvas do parâmetro de ordem (calculado a partir da distribuição da intensidade azimutal) em função da deformação de Hencky para o copolímero SEBS-30-MA e nanocompósitos para taxa de deformação 20 s^{-1} .